RÖNTGENOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNGEN AN MAGNETIT (Fe_3O_4)- UND WÜSTIT (FeO)-EINKRISTALLEN BEI HOHEN TEMPERATUREN

Nikolaos Tzafaras

1982

RÖNTGENOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNGEN AN MAGNETIT (Fe_3O_4)- UND WÜSTIT (FeO)-EINKRISTALLEN BEI HOHEN TEMPERATUREN

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Fakultät für Geowissenschaften
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von
Nikolaos Tzafaras
aus Griechenland

München 1982

1. Berichterstatter : Prof. Dr. H. Jagodzinski

2. Berichterstatter : Prof. Dr. H. G. Huckenholz

Tag der mündlichen Prüfung : 28. Juli 1982

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Herstellung: Hieronymus Buchreproduktions GmbH, München

Inhaltsverzeichnis

		Seite
I	Einleitung	1
II	Einkristallmeßtechnik bei hohen Temperaturen	
1.	Die Hochtemperatur-Röntgenkamera	3
2.	Präparation der Einkristallproben	6
3.	Röntgenfilmverfahren	7
III	Das System Eisen-Sauerstoff(Fe-O) Beschreibung der im System auftretenden festen Phasen	8
IV	Frühere Untersuchungen an Pulverpräparaten	12
V	Fe_3O_4 bei hohen Temperaturen im Graphitofen	
1.	Strukturverfeinerung bei 298 K, 573 K und 1073 K	17
2.	Die Gitterkonstanten von Fe_3O_4 in Abhängigkeit von der Temperatur	22
3.	Differenz Fourier-Synthese	24
VI	Fe_3O_4 bei hohen Temperaturen und kontrollierter Gasatmosphäre	
1.	Fe_3O_4 bei hoher Temperatur in Luftdruck	27
2.	Hohe Temperaturen und Hochvakuum in der Heizkamera(Graphitofen)	27
3.	Intensitätsverlauf des (333)-Fe_3O_4-Reflexes in Abhängigkeit von der Temperatur	28
4.	Die Umwandlung(Reduktion) von Fe_3O_4 zu FeO im Graphitofen bei Temperaturen zwischen 1273 K und 1573 K	33
5.	Reversible Umwandlung $Fe_3O_4 \rightleftharpoons FeO$	38
6.	Das Verhalten des Fe_3O_4-Einkristalls im Platinofen	43

VII Die Hochtemperatur-Röntgenkamera unter kontrollierter Reduktions-Atmosphäre. Reduktion des Fe_3O_4-Einkristalls mit einem CO_2/CO-Gasgemisch bzw. H_2-Gas 45

VIII Reduktionskinetik beim $Fe_3O_4 \longrightarrow FeO$ Übergang

1. Grundlagen der Reduktionskinetik 53
2. Platzwechselmechanismen und Reduktionsvorgänge beim Fe_3O_4 und $Fe_{1-y}O$ in der Heizkamera 58
3. Entmischungsvorgang im Platinofen 63
4. Festkörperreaktionen erster und zweiter Ordnung 65

IX Überstrukturen und diffuse Streuung beim $Fe_3O_4 \longrightarrow FeO$ Übergang 67

X Der Wüstit ($Fe_{1-y}O$)

1. Allgemeine Betrachtung der $Fe_{1-y}O$-Phase bezüglich ihrer Stöchiometrie 80
2. Der $Fe_{1-y}O$-Einkristall 82
3. Die Gitterkonstanten von $Fe_{1-y}O$ in Abhängigkeit von y 84
4. Strukturverfeinerung von $Fe_{1-y}O$ bei 298 K 85

XI Die γ-Fe_2O_3- und α-Fe_2O_3-Phase 88

XII Diskussion der Ergebnisse

1. Röntgenmessungen an Fe_3O_4-Einkristallen in der Hochtemperatur-Röntgenkamera ohne Reduktionsgas 93
2. Röntgenmessungen an Fe_3O_4-Einkristallen in der Hochtemperatur-Röntgenkamera mit Reduktionsgas 97
3. Röntgenmessungen am Fe_3O_4/FeO-Mischkristall und am $Fe_{1-y}O$-Einkristall 100

XIII Zusammenfassung 102

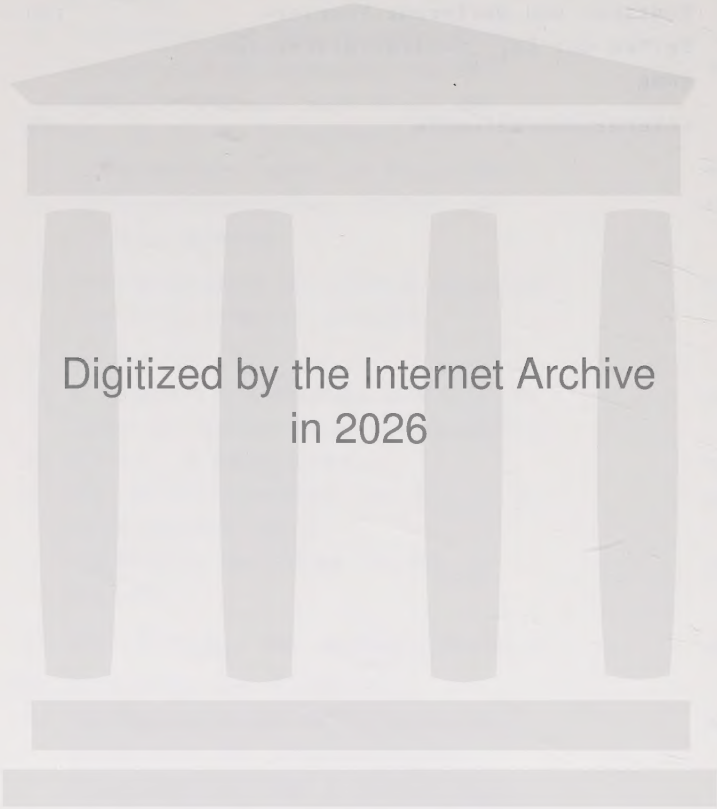
XIV Anhang

A Differenz Fourier-Karten der Fe_3O_4-Strukturverfeinerung bei 298 K und 1073 K 104

B Temperaturfaktor-Korrektur der Intensität des (333)-Fe_3O_4-Reflexes 109

C Fourier- und Differenz Fourier-Karten der $Fe_{1-y}O$-Strukturverfeinerung 110

Literaturverzeichnis 119



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546821_0001

I Einleitung

Der Magnetit(Fe_3O_4) – ein sehr verbreitetes und wichtiges Eisenerz – ist Erzkomponente fast aller Eruptivgesteine. Bei hohen Temperaturen kann der Magnetit beträchtliche Mengen Titan aufnehmen. Die Struktur des Fe_3O_4 gehört zum Spinelltypus(Abb.6, S.10), die Raumgruppe ist O_h^7 (Fd3m). Das Fe_3O_4 war Gegenstand zahlreicher frühere Untersuchungen bei tiefen Temperaturen. So fanden TOMBS und ROOKSBY/39/ eine Phasenumwandlung des kubischen Magnetitgitters zum rhomboedrischen Gitter bei 95 K. WEBER und HAFNER/27/ untersuchten mittels des Mössbauereffekts nichtstöchiometrische Magnetite mit Leerstellen in den Tetraederplätzen. Sie kommen zu dem Schluß, daß diese Magnetite keine homogene Phase darstellen. Die Reduktion des Fe_3O_4 zu FeO und zu Eisen wurde oft an Pulverpräparaten und porösen Erzstücken untersucht(Kap.IV S.12). Bei allen Untersuchungen wird die Wichtigkeit der FeO-Phase bei der Reduktion des Magnetits mit einem Reduktionsgas(CO_2/CO , H_2) betont. Die Neutronenbeugungsversuche/9/ an FeO-Pulver deuten auf Zwischengitterplatz-Besetzungen(Tetraederlücken) bei der NaCl-Struktur des FeO.

Die Entwicklung einer Einkristall-Hochtemperatur-Röntgenkamera am hiesigen Institut/47/ erlaubt die Untersuchung der Strukturvorgänge in Abhängigkeit von der Temperatur und vom Sauerstoffpartialdruck(oder eines Reduktionsgases) sowohl bei Fe_3O_4- als auch bei FeO-Einkristallen, die man in der oben genannten Hochtemperaturkamera bei der Reduktion von Fe_3O_4 erhalten kann.

Ziel vorliegender Arbeit ist es die Strukturvorgänge in Magnetit-Einkristallen sowohl bei der Oxidation zu Fe_2O_3 als auch bei der Reduktion zu FeO zu untersuchen und Aussagen über die Reduktionskinetik bei Fe_3O_4-Einkristallen zu erhalten.

Oktaederförmige Magnetit-Einkristalle*) standen für die Messungen zur Verfügung. Die Einkristallproben für die Röntgenuntersuchungen hatten in der Regel eine Länge von ca. 0,7 mm und eine Dicke zwischen 0,2 und 0,4 mm.

Um die genaue chemische Zusammensetzung der Proben zu bestimmen wurde eine Analyse mittels Röntgenfluoreszenz**) durchgeführt. Die Analyse zeigte folgende Zusammensetzung des natürlichen Magnetits:

Oxid	Gew.-%	Mol.-%
SiO_2	0,95	1,82
TiO_2	----	----
Al_2O_3	0,38	0,42
Fe_2O_3	67,12	47,93
FeO	29,60	49,14
MnO	0,37	0,59
MgO	----	----
CaO	0,08	0,13
Na_2O	----	----
K_2O	----	----
P_2O_5	----	----
	98,50	100,03

Außerdem wurde V_2O_5 von 0,14 Gew.-% (0,17 Mol.-%) gemessen.

Die chemische Analyse des natürlichen Magnetits zeigt einen Silizium-Gehalt von 0,95 Gew.-%. Nach den röntgenographischen Ergebnissen vorliegender Untersuchung muß die Existenz eines SiO_2 in kristalliner Form ausgeschlossen werden. Silizium nimmt vermutlich Tetraederplätze im Magnetitgitter ein. Es könnte auch als glasförmiges SiO_2 in Grenzbereichen des Kristallgitters vorhanden sein.

*) Kristallproben stammen aus Australien; genauer Fundort unbekannt

**) Gerät: TEFA 6110 mit PDB 11/04-Computer und AED-Floppy Disk(3Drive)
Anregung: 10 KV, 100 µA , Bereich 0-10 KeV, 100 s.

II Einkristallmeßtechnik bei hohen Temperaturen

1. Die Hochtemperatur-Röntgenkamera

Bei der vorliegenden Untersuchung fand eine am hiesigen Institut entwickelte Hochtemperatur-Röntgenkamera Verwendung/47/. Als Heizelement dient ein entlang seiner Längsachse geschlitztes Graphitrohr, das mit Gleichstrom aufgeheizt wird. Die Temperatur wird etwa 1 mm vom Kristall entfernt durch ein Pt-Pt/Rh Thermoelement gemessen. Aufgrund der Konstruktion des Heizelements befindet sich die Probe in einem Temperaturmaximum, so daß nur geringe Temperaturgradienten über der Probe zu erwarten sind. Das Thermoelement liefert den Temperaturwert für einen PID-Regler, der seinerseits ein programmierbares Netzgerät zur Heizung des Graphitheizelements steuert. Durch die optische Beobachtung des Schmelzpunktes von verschiedenen Eichsubstanzen(Pb,Al,Au,Si) kann das Thermoelement mit einer Genauigkeit von 5 K geeicht werden. Die gesamte Anordnung erlaubt eine Temperaturkonstanz von besser als 2 K im Bereich von 873 K bis 1773 K. Die Heizkamera kann mittels eines Pumpensystems (Rotations- und Öldiffusions-Pumpe) evakuiert werden. Das ermöglicht 1. das Heizen der Kristallproben bei hohen Temperaturen, 2. die Ausschaltung der störenden Luftstreuung. Ein an seinen Enden gekühlter Berylliumzylinder, mit einer Wandstärke von 0,5 mm, dient als Röntgenfenster und wegen seiner guten Wärmeleitfähigkeit als Wärmeschild für den Röntgenfilm, der außen um den Berylliumzylinder angelegt wird. Über eine Vakuumdurchführung kann der Kristall geschwenkt werden, so daß die Heizkamera während einer Meßreihe nicht geöffnet werden muß. Mit Hilfe eines Dosierventils kann in der Heizkamera eine kontrollierte Gasatmosphäre im Druckbereich von 10^{2} bis 10^{-6} mbar eingestellt werden. Der Gasstrom wird mittels einer Kapillare in die Heizkamera und dort innerhalb eines Keramikrohres sehr nahe an die Kristallprobe geleitet. Abb.1a und 1b zeigen die eigentliche Heizkamera. Abb.2 zeigt eine Gesamtansicht der Heizkamera.

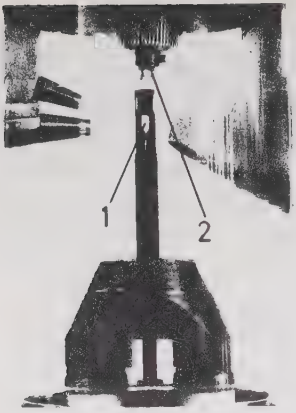


Abb.1a 1: Ort der Kristallprobe,2: Goniometerkopf.

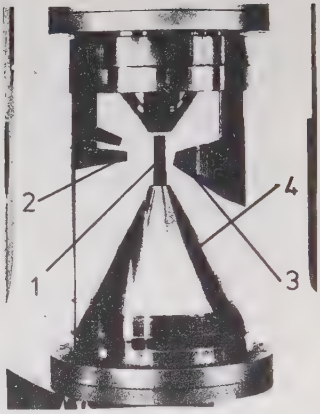


Abb.1b 1:Graphit-Heizelement, 2:Primärstrahlfänger, 3:Röntgenstrahl-Kollimator, 4:Wärmeschild.

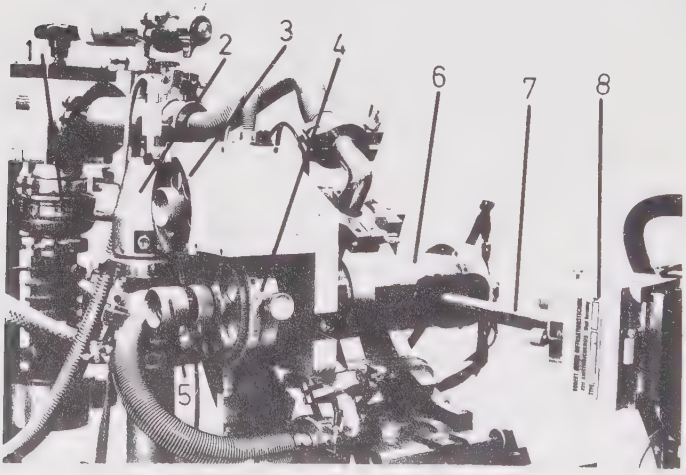


Abb.2 Gesamtansicht der Heizkamera. Zu erkennen sind: 1:Öldiffusionspumpe, 2:Druckmessung, 3:Schwenkeinrichtung, 4:Winkeleinstellung, 5:Axiale Justierschraube für den Kristall, 6:Beryllium-Zylinder, 7:Vorkollimator, 8:Monochromatorblock mit Germanium-Monochromatorkristall.

Wird bei hohen Temperaturen Sauerstoff in die Heizkamera geleitet, so wird das Graphitrohr durch CO- und CO_2-Bildung schnell zerstört. Die Zufuhr eines Sauerstoff-Edelgas-Gemisches(Helium,Argon; Sauerstoff-Edelgas 1:1) konnte die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Graphit und Sauerstoff nicht herabsetzen. Der Einlaß von H_2-Gas sowie eines CO_2/CO-Gasgemisches(CO-Anteil 0,3 Vol.-%) in die Heizkamera hat keinen Einfluß auf das Graphitheizelement. Das Graphitrohr bleibt bei hohen Temperaturen und relativ hohen CO_2/CO-Gasdrücken(ca. 10^{-1}mbar) stabil. Abb.3 zeigt die Lebensdauer des Graphitheizelements in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Sauerstoffdruck.

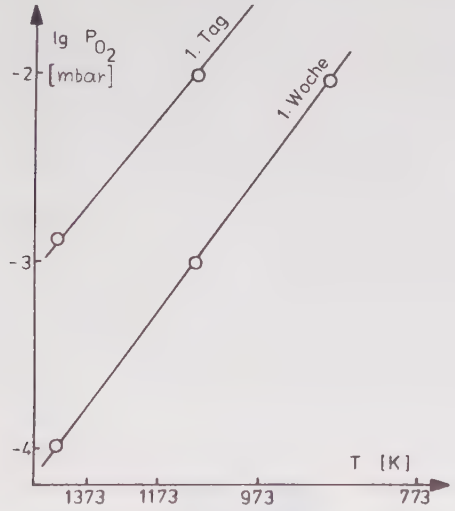


Abb.3 Lebensdauer des Graphitheizelements in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Sauerstoffdruck.

Für den Sauerstoffeinlaß wurde während der Durchführung vorliegender Untersuchung ein Heizelement aus Platinblech(Pt) berechnet und konstruiert. Der Hauptnachteil dieses chemisch sehr stabilen Heizelements ist die starke Absorption der Röntgenstrahlung. Die Kristallprobe kann demzufolge nicht in situ gemessen werden,

d.h. Temperaturbehandlung der Kristallprobe und Röntgenmessung können nicht gleichzeitig erfolgen.

II 2. Präparation der Einkristallproben

Die untersuchten Kristalle boten keinen optischen Anhaltspunkt für ihre Orientierung. Daher wurde jeder Kristall nach den üblichen Einkristallverfahren Laue-, Schwenk- und Präzessions-Verfahren auf die [100]- oder [110]-Richtung justiert. Als Klebemittel für die Hochtemperaturaufnahmen wurde ein Hochtemperaturzement verwendet. Zum Umkleben wurde der Goniometerkopf mit dem justierten Kristall auf der in Abb.4 dargestellten Umklebeapparatur angebracht. Ihm gegenüber wurde ein zweiter Goniometerkopf errichtet, auf dessen Spitze eine Quarzglasnadel und für Messungen bei Temperaturen oberhalb 1473 K ein auf minimale Dicke abgeschliffener Keramikstab befestigt wurde. Die Spitze des Keramikstabes wurde dem justierten Kristall bis auf ca. 0,1 mm genähert. Da die Achsen beider Goniometerköpfe zusammenfielen, war der Kristall auch bezüglich des zweiten Goniometerkopfes genau justiert. Der Hochtemperaturzement wurde vorher mit einer organischen Flüssigkeit gemischt und mit Hilfe einer Nadelspitze zwischen Kristall und Keramikstab aufgetragen. Sobald der Zement eingetrocknet war, wurde das Klebemittel auf der anderen Seite des Kristalls(Cellit) in einigen Acetontropfen gelöst. Der ganze Umklebevorgang wurde unter dem Mikroskop durchgeführt.

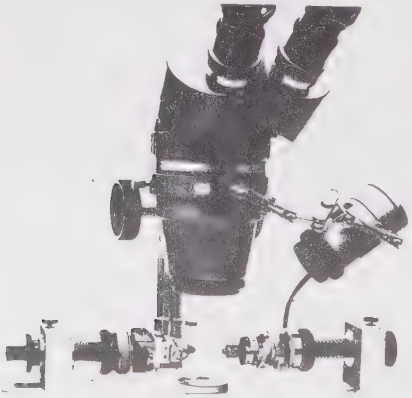


Abb.4 Einkristall-Umklebeapparatur

II 3. Röntgenfilmverfahren

Bei vorliegender Untersuchung wurde die Heizkamera mit einer normalen Weissenbergkamera gekoppelt. Die Weissenbergkamera wurde vorher einigen Änderungen unterworfen. Diese bestanden im wesentlichen im Bau einer Vakuumdurchführung und eines größeren Filmzylinders. Die Messungen der Einkristallproben wurden mit Schwenk-, Weissenberg- und Noromosic[+)]-Filmmethoden, sowie unter dem Einsatz eines Zählrohrs durchgeführt. Für die Auswertung der Intensitätsprofile wurden hauptsächlich Weissenbergaufnahmen, wegen der eindeutigen Zuordnung der Reflexe, herangezogen. Die Hauptschwierigkeit bestand darin, die Fluoreszenz des von der Kupfer-Röntgenstrahlung angeregten Eisens auszuschalten. Sie konnte teilweise mit Aluminiumfolien von 0,3 mm Dicke abgefangen werden. Die Benützung einer Drehanode(maximale Leistung 6 KW) ermöglichte Kristall-Röntgenmessungen mit angemessenen Belichtungszeiten.

[+)] Non Rotating Monochromatic Single Crystal

III Das System Eisen-Sauerstoff(Fe-O)

Beschreibung der im System auftretenden festen Phasen

Abb.5 gibt einen Überblick über die im System Eisen-Sauerstoff auftretenden festen und thermodynamisch stabilen Phasen im angegebenen Temperaturbereich/8/.
Die Löslichkeit von Sauerstoff im festen α- und γ-Eisen ist äußerst gering und hat auf die Umwandlungstemperaturen der festen Eisenmodifikationen keinen Einfluß.

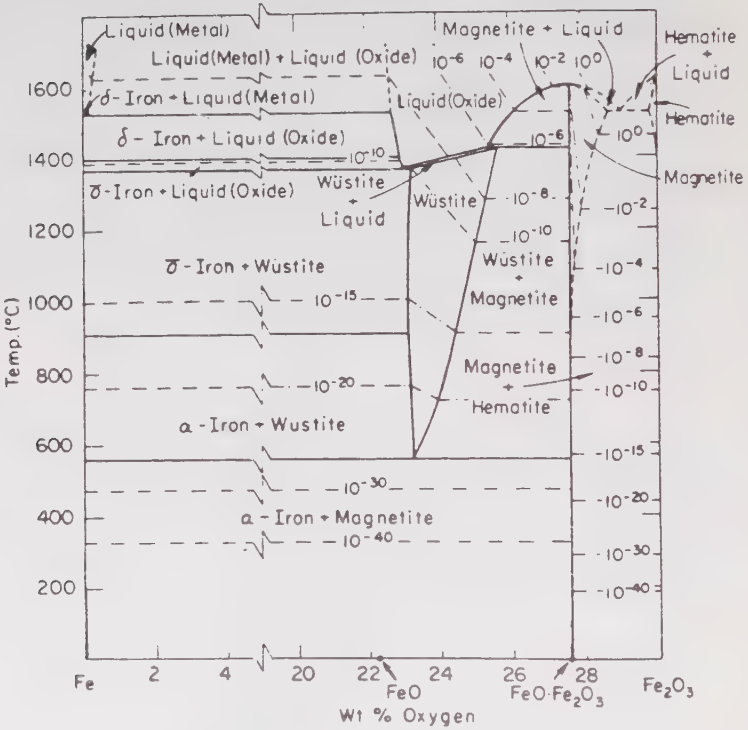


Abb.5 Das System Eisen-Sauerstoff, nach L.S.DARKEN und R.W.GURRY/8/ und A.MUAN/64/

Eisen bildet mit Sauerstoff die drei stabilen festen Verbindungen $Fe_{1-y}O$, Fe_3O_4 und Fe_2O_3. Im Unterschied zur kubischen γ-Fe_2O_3 Modifikation(Maghemit) wird der hexagonale Hämatit auch α-Fe_2O_3 genannt. Der Wüstit($Fe_{1-y}O$) kann zwischen 23,1 Gew.-% und 25,6 Gew.-% Sauerstoff enthalten, erreicht also nicht die stöchiometrische Zusammensetzung Fe/O=1, die bei 22,3 Gew.-% Sauerstoff liegt.

Das $Fe_{1-y}O$ enthält auch im Gleichgewicht mit Eisen als Nachbarphase bereits einen Überschuß an Sauerstoff, der im Gleichgewicht mit Fe_3O_4 noch weiter ansteigt. Die Wüstitphase kristallisiert im kubischen flächenzentrierten NaCl-Typ. Das Teilgitter des Sauerstoffs ist weitgehend vollständig besetzt, dagegen bleiben im Eisenteilgitter eine Anzahl von Gitterstellen unbesetzt. Nach Angaben von ROTH/9/ soll das Wüstitgitter gewisse Abweichungen vom NaCl-Typ zeigen. Seine Neutronenbeugungsversuche deuten auf Bereiche des Gitters hin, in denen eine Überstruktur aus Eisenionen-Leerstellen und Eisenionen auf Zwischengitterplätzen auftritt, und die einen spinellähnlichen Bau haben soll. Bei den bisherigen FeO-Untersuchungen handelt es sich ausschließlich um Pulver- oder polykristallines Material/10//11/.
In Kap. X wird auf die FeO-Einkristalluntersuchungen vorliegender Arbeit eingegangen.
Der Magnetit(Fe_3O_4) kristallisiert im Spinellgitter. Oxidspinelle sind Verbindungen mit der Zusammensetzung AB_2O_4. A und B können fast alle möglichen Kationen der Wertigkeit 1,2,3,4, und 6 sein/1/. Allen Spinellen ist gemeinsam, daß der Sauerstoff im Gitter annähernd eine kubisch dichteste Kugelpackung bildet. Die Elementarzelle eines Spinells umfaßt 32 Sauerstoffionen. Sie umschließen 64 tetraedrische und 32 oktaedrische Gitterlücken, in die Metallionen eingebaut werden können. Nach der Wertigkeit der im Spinell enthaltenen Metallionen unterscheidet man zwischen 2-3-Spinellen der Formel $Me^{2+}Me_2^{3+}O_4$ und 2-4-Spinellen der Formel $Me_2^{2+}Me^{4+}O_4$. Bei beiden Klassen gehören zu den 32 Sauerstoffionen der Elementarzelle 24 Metallionen. Sie besetzen im Grenzfall des ideal geordneten Gitters 8 der 64 Tetraederlücken und 16 der 32 Oktaederlücken des Sauerstoffteilgitters. Bei der Besetzung aller Metallionengitterplätze gleicher Koordination mit Ionen gleicher Ladung entsteht ein "Normal"-Spinell. Bei der Besetzung von Oktaederlücken mit Metallionen verschiedener Wertigkeit entsteht ein "Invers"-Spinell. Der bekannteste Vertreter des Invers-Spinelltyps ist der Magnetit ($Fe^{3+}(Fe^{2+}, Fe^{3+})O_4$).

Bei Mischkristallen kommen Übergänge zwischen beiden Typen vor. Man kann solche Kristalle, besonders bei kleinen Abweichungen von einem der Grenztypen, als fehlgeordnete "Normale" oder "Inverse" Spinelle beschreiben. Neben dieser Art der Fehlordnung tritt eine Abweichung bei den Spinellen auch dadurch auf, daß oktaedrische oder tetraedrische Lücken besetzt werden, die im Idealkristall unbesetzt bleiben und eine entsprechende Anzahl der im Idealfall besetzten Gitterlücken frei bleibt. Beide Arten der Fehlordnung spielen für die Diffusion der Metallionen im Spinellgitter eine wichtige Rolle. Abb.6a und 6b geben einen Einblick in die Verknüpfung zwischen Würfeln und Tetraedern bzw. in die Anordnung der Atome in der Elementarzelle des Spinells.

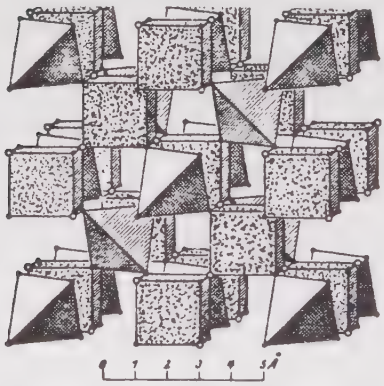


Abb.6a

● :Sauerstoff an gemeinsamen Ecken von Würfeln und Tetraedern.

o :Dreiwertiges Metallion an gemeinsamen Ecken zweier Würfel.
Zweiwertiges Metallion im Mittelpunkt der Tetraeder (nicht eingezeichnet).

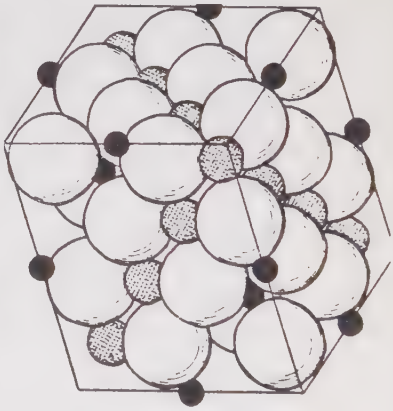


Abb.6b Anordnung und Packung der Atome in der Elementarzelle des Spinells.
Große Kugeln:Sauerstoff
Kleine schwarze Kugeln: Zweiwertiges Metallion auf Tetraederlücken
Gepunktete Kugeln:Dreiwertiges Metallion auf Oktaederlücken.

Durch Oxidation des Magnetits(Fe_3O_4) kann man zu zwei verschiedenen Oxidphasen mit der Zusammensetzung Fe_2O_3 gelangen. Das γ-Fe_2O_3 hat einen dem Magnetitgitter ähnlichen Gitterbau und stellt einen Spinell mit erhöhter Leerstellenkonzentration auf den Oktaederlücken dar. In Kap.XI wird auf die γ-Fe_2O_3-Phase näher eingegangen. Abb.7 zeigt eine Projektion der (001)-Netzebenen der wichtigsten Eisenoxide. Daraus können die Atomabstandsbeziehungen und die zwischen den Oxiden bestehende enge strukturelle Verwandtschaft entnommen werden.

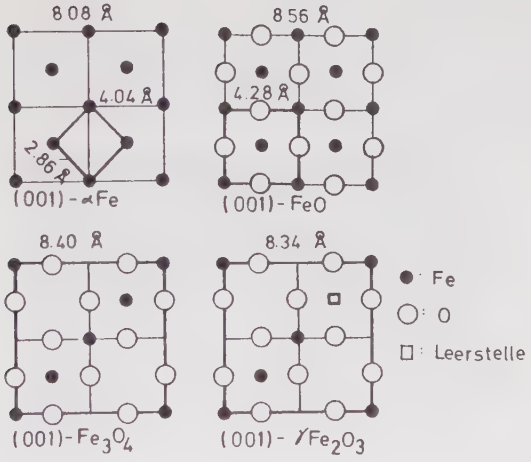


Abb.7 Projektion der (001)-Netzebenen von α-Fe und einigen Fe-Oxiden. Fettgedruckte Linien umschließen die Elementarzelle des Eisenoxids.

IV Frühere Untersuchungen an Pulverpräparaten

Infolge der großen technischen Bedeutung des Eisens und der Eisenlegierungen liegt ein großes Versuchsmaterial über die Oxidationsgeschwindigkeit von Eisen in Luft, Sauerstoff und anderen Oxidationsgasen vor, sowie über die Reduktion und die Reduktionskinetik der Eisenoxide mit verschiedenen Reduktionsgasen. Entsprechend dem Zustandsdiagramm des Systems Eisen-Sauerstoff(Abb.3,S.8) müssen zwei Temperaturbereiche der Oxidation unterschieden werden. Unterhalb etwa 840 K besteht der größte Teil der Oxidschicht aus Fe_3O_4, das von einer dünnen Schicht aus α-Fe_2O_3 bedeckt ist. Oberhalb 840 K hingegen besteht der größte Teil der Oxidschicht aus FeO und nur eine dünne äußere Schicht besteht aus Fe_3O_4 und Fe_2O_3. DAVIES et al./58/ fanden, daß die Oxidationsgeschwindigkeit von Eisen in reinem Sauerstoff zwischen 920 K und 1230 K einem parabolischen Zeitgesetz folgt, während HAUFFE und PFEIFFER/59/ ein lineares Zeitgesetz bei der Oxidation von Eisen in CO_2/CO-Atmosphäre fanden. Abb.8a zeigt die Temperaturabhängigkeit der Zusammensetzung der Oxidschicht in reinem Sauerstoff von 1 bar nach DAVIES/58/. Abb.8b zeigt die Oxidschicht, die sich auf Eisen durch Oxidation bei 1120 K an Luft gebildet hat.

Wie das mikroskopische Bild zeigt(Abb.8b), besteht die Oxidschicht hauptsächlich aus FeO. Der hier vorliegende Oxidationsmechanismus, der als geschwindigkeitsbestimmend angesehen wird, ist die Diffusion von Eisenionen über Leerstellen, während HAUFFE und PFEIFFER/59/ für die Oxidation des Eisens in CO_2/CO-Atmosphäre die Chemisorption des CO_2 als geschwindigkeitsbestimmend ansehen.

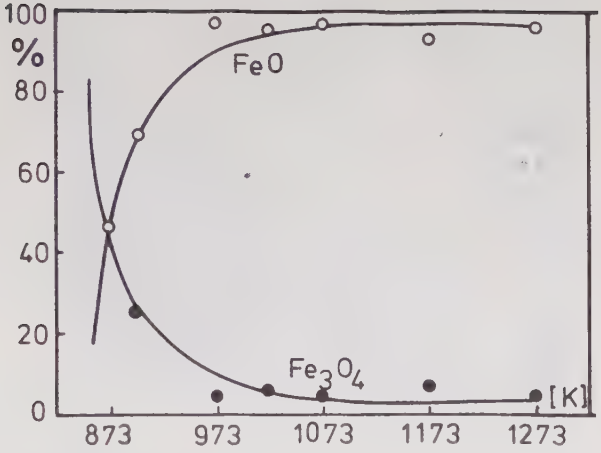


Abb.8a Temperaturabhängigkeit der Zusammensetzung der Oxidschicht in reinem Sauerstoff von 1 bar nach DAVIES,SIMNAD und BIRCHENALL/58/.

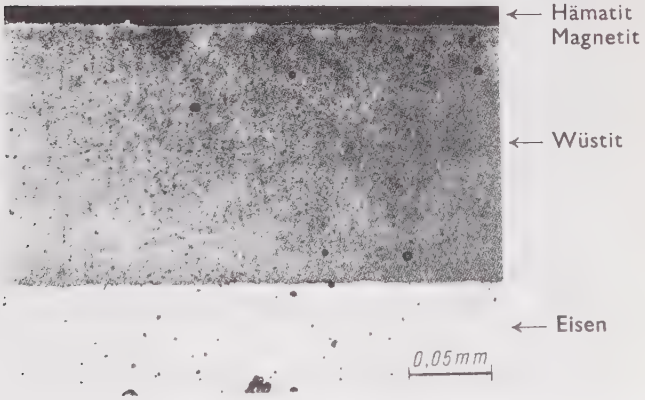


Abb.8b Mikroskopische Aufnahme einer Oxidschicht auf Eisen durch Oxidation bei 1120 K an Luft nach BOGDANDY und ENGELL/54/.

Abb.9 zeigt eine schematische Darstellung der Diffusionsvorgänge, die während der Eisenoxidation eine Rolle spielen.

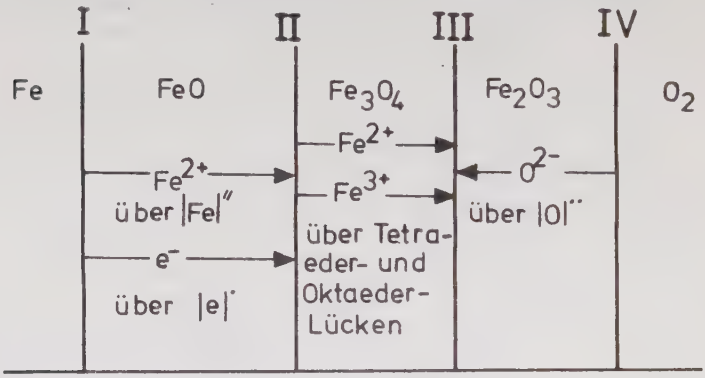


Abb.9 Schematische Darstellung der Diffusionsvorgänge während der Oxidation des Eisens in Sauerstoff nach HAUFFE/7/.

Bei der Reduktion von Eisenoxiden gibt es neben einer Vielzahl von Arbeiten mit mehr technischer Zielsetzung auch einige Arbeiten, die sich mit der Aufklärung des Reduktionsmechanismus befassen. WOODS/60/ behandelt die Reduktion der Eisenoxide vom Standpunkt einer durch Diffusion gesteuerten Reaktion, wo der Diffusion von Ionen durch das Kristallgitter weniger Bedeutung beigemessen wird als der Diffusion durch gasgefüllte Poren. Hierbei wurde beobachtet, daß die Reduktion von Fe_3O_4 unterhalb 840 K, wo kein FeO als Zwischenphase während der Reduktion auftritt, wesentlich rascher verläuft als die oberhalb 840 K, wo mit dem Vorhandensein von FeO zu rechnen ist. Einen Einblick in den Reduktionsverlauf der Eisenoxide gibt eine Arbeit von EDSTRÖM/61/. Durch Reduktionsversuche mit reinem CO bei 1273 K wurde Fe_3O_4 weitgehend zu FeO reduziert.
Abb.10 zeigt eine mikroskopische Aufnahme des anreduzierten Magnetits. Die gebildete FeO-Phase ist kompakt und mikroskopisch porenfrei.

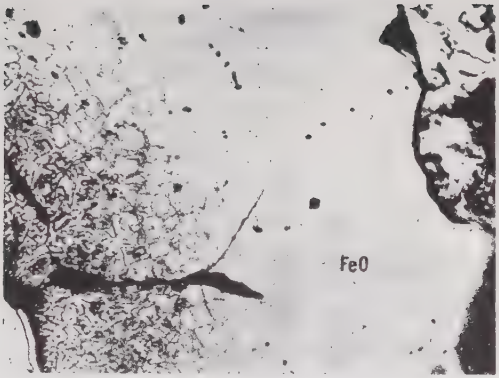


Abb.10 Anreduzierter Magnetit-Kristall bei 1273 K mit CO nach EDSTRÖM/61/ (links Magnetit mit deutlichen Korngrenzen, gefolgt von einem großen dichten FeO-Bereich; rechts oben metallisches Eisen). 45-fache Vergrößerung.

ULRICH/30/ hat ebenfalls bei allen Reduktionsversuchen eine Wüstitschicht auf dem Magnetit beobachtet. Bei Ausbildung einer deckenden Wüstitschicht auf dem Magnetit wird der Sauerstoff während der weiteren Reduktion an der Phasengrenze FeO-Gas abgebaut. Entsprechend dem Sauerstoffabbau wandert Eisen von der Phasengrenze FeO-Gas durch das FeO zur Phasengrenze Fe_3O_4-FeO und setzt sich mit dem Fe_3O_4 zu FeO um. Abb.11 zeigt eine schematische Darstellung der Reduktion von Fe_3O_4 mit CO.

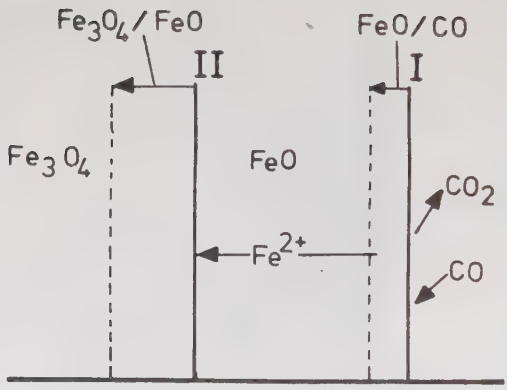


Abb.11 Schematische Darstellung der Reduktion von Magnetit mit CO.

An den Phasengrenzen spielen sich folgende Reaktionen ab:

$$\text{I.} \quad FeO + CO + /Fe/'' + 2/e/^{\bullet} \longrightarrow CO_2 + Fe^{2+}$$

$$\text{II.} \quad Fe_3O_4 + Fe^{2+} \longrightarrow 4FeO + /Fe/'' + 2/e/^{\bullet}$$

/Fe/'' : Eisenionen-Leerstelle
/e/• : Elektronen-Defektstelle

Wie man aus den Phasengrenzreaktionen erkennt, werden für jede an der Phasengrenze I abgebaute FeO-Gruppe vier FeO-Gruppen an der Phasengrenze II erzeugt. Dadurch resultiert eine Wanderung der beiden Phasengrenzen nach links, wobei Phasengrenze II infolge größerer Produktion an FeO-Gruppen rascher wandert (Abb.11).
In Kap. VI und VII werden die Ergebnisse vorliegender Arbeit diskutiert und mit den hier ausgeführten Ergebnissen verglichen.

V Fe_3O_4 bei hohen Temperaturen im Graphitofen

1. Strukturverfeinerung bei 298 K, 573 K und 1073 K

Die Struktur von Fe_3O_4 gehört zum inversen Spinelltyp. Für die Spinellstrukturen wird allgemein die Raumgruppe $Fd\bar{3}m(F\ 4_1/d,\bar{3},2/m)$ angenommen.

Die Strukturparameter sind:

Fe^{3+}(tetr.)	: (8a)	3/8,3/8,3/8)	$\bar{4}3m$
Fe^{3+},Fe^{2+}(okt.)	: (16d)	(0,0,0)	$\bar{3}m$
O (Sauerstoff)	: (32e)	(x,x,x),x=1/4	3m,

wenn als Nullpunkt das Symmetriezentrum der Struktur betrachtet wird. Bei der Verfeinerung der Struktur des Fe_3O_4 bei hohen Temperaturen(573,1073 K) galt das Interesse vorallem der Frage, inwieweit die Temperaturfaktoren Hinweise auf die Eisenionendiffusion im Spinellgitter geben. Messungen bei 298 K und 573 K wurden am automatischen Einkristalldiffraktometer(ENRAF Nonius CAD4) des Instituts durchgeführt. Die Messung bei 1073 K erfolgte am AWD(Automatisches-Weissenberg-Diffraktometer), das am hiesigen Institut entwickelt wurde. Für die Berechnungen stand das Strukturverfeinerungs-Programmpaket von George SHELDRICK SHELX-761 zur Verfügung, gerechnet wurde am Leibniz Rechenzentrum in München. Tabelle 1 gibt einen Überblick über die Anzahl der gemessenen und ausgewerteten Reflexe bei den drei verschiedenen Temperaturen der Strukturverfeinerung. Aufgrund der hohen Symmetrie Fd3m reduzierten sich die gemessenen Reflexe von etwa 900 auf 178 (298,573 K) bzw. 210 (1073 K) voneinander unabhängigen Reflexen. Mit diesem Datensatz wurden durch eine "least-squares" Rechnung die strukturellen Parameter verfeinert. Der einzige freie Ortsparameter ist die Koordinate X des Sauerstoffs, der den Gitterkomplex (e) besetzt. Weitere zur Verfeinerung freie Parameter sind die Temperaturfaktoren des tetraedrisch-koordinierten und oktaedrisch-koordinierten Eisens, die aus einer bzw. zwei freien

Variablen bestehen sowie der Temperaturfaktor des Sauerstoffs.

Tabelle 1

Temperatur [K]	Anzahl der gemessenen Reflexe	Anzahl der voneinander unabhängigen Reflexe
298	900 Mo-Str.	178
573	888 Mo-Str.	178
1073	950 Ag-Str.	210

Abb. 12a zeigt die Abhängigkeit des R-Wertes von der Temperatur. In Abb.12b ist ein deutlicher Anstieg des Sauerstoffparameters X (Abstand des Sauerstoffs vom Ursprung der Elementarzelle) zu sehen.

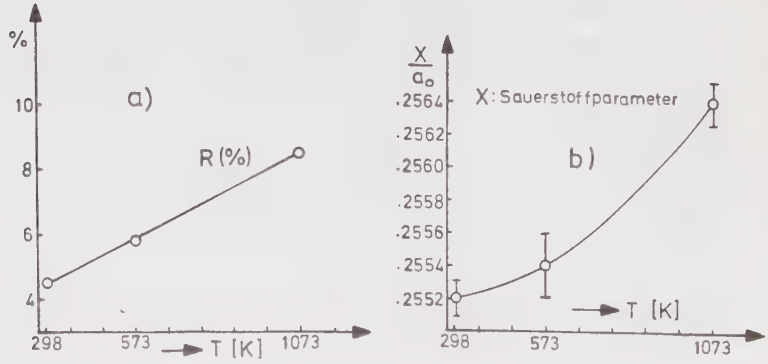


Abb.12a und 12b Änderung der Strukturparameter des Fe_3O_4 in Abhängigkeit von der Temperatur.
a) R-Wert in (%)
b) Ortsparameter des Sauerstoffs X

Dieser Anstieg von X läßt auf anharmonische Bewegungen der Sauerstoffatome schließen, die sich auch im R-Faktor äußern, der von 3,3% bei 298 K auf 8,5% bei 1073 K ansteigt(Abb.12a). Der relativ große R-Wert bei 1073 K deutet auf eine Erniedrigung der kubischen Symmetrie des Magnetits bei hoher Temperatur hin. Die Abweichung des Sauerstoffparameters vom idealen Wert(X=0,25), die bei der Raumtemperatur-Strukturverfeinerung bestimmt wurde, beträgt $\Delta X=0,005$. Diese Abweichung ist so klein, daß für die Sauerstoffatome beim Fe_3O_4 eine annähernd kubisch dichteste Kugelpackung angenommen werden kann.

Abb.12c zeigt den Abstand Eisen-Sauerstoff in den Tetraeder- und Oktaederlücken in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Messung bei 573 K war mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, so daß die Fehlerbalken größer gezogen werden müssen. Auffallend ist die relativ große Zunahme des Abstandes Eisen-Sauerstoff in den Tetraederlücken in Abhängigkeit von der Temperatur, während der Abstand Eisen-Sauerstoff in den Oktaederlücken nur geringfügig zunimmt.

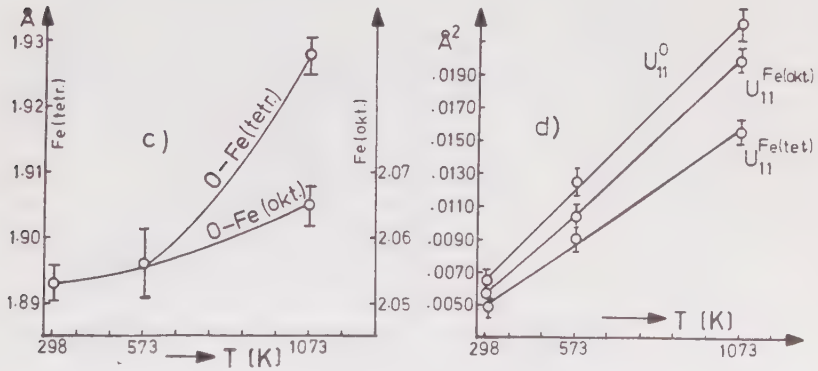


Abb.12c und 12d Änderung der Strukturparameter des Fe_3O_4 in Abhängigkeit von der Temperatur.
c) Bindungsabstand Fe-O in Oktaeder- und Tetraeder-Koordination, d) Isotrope Temperaturfaktoren der Ionen im Fe_3O_4-Gitter.

Abb.12d zeigt das Verhalten der Temperaturfaktoren mit ansteigender Temperatur. Daraus ist zu entnehmen, daß die Temperaturfaktoren des Eisens mit der Temperaturerhöhung deutlich zunehmen, bleiben aber für alle Richtungen gleich groß.
Abb.13 zeigt qualitativ die Auslenkungen der Ionen des Fe_3O_4 anhand der Temperaturfaktoren, die aus der Strukturverfeinerung bei 298 K gewonnen wurden.

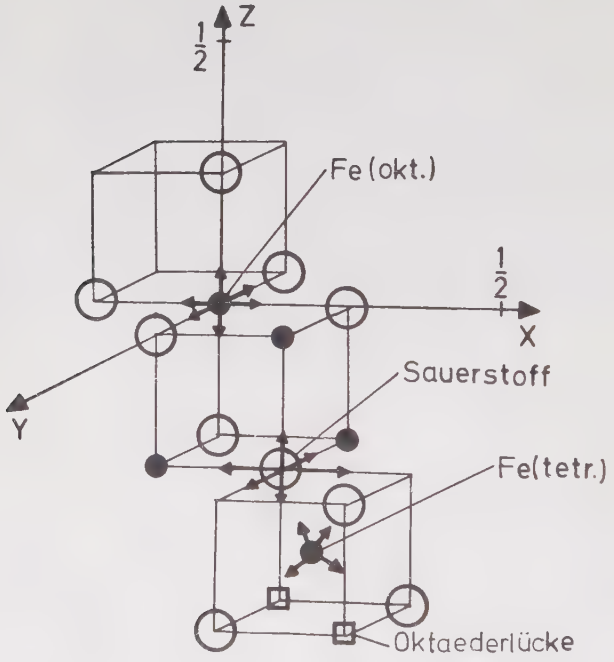


Abb.13 Auslenkungen der Ionen des Fe_3O_4 aus der Strukturverfeinerung bei 298 K (qualitativ). Die Temperaturbewegung des Sauerstoffatoms ist in der X-Richtung größer.
Fe: $U_{11} = U_{22} = U_{33}$; O: U_{11}, $U_{22} = U_{33}$

Die mittlere Auslenkung des Eisenatoms beschreibt aufgrund seiner Punktsymmetrie eine Kugel, während die mittlere Auslenkung des Sauerstoffatoms die Form eines rotationssymmetrischen Ellipsoids beschreibt.
Die Variation der Eisenbesetzung der zweiwertigen und dreiwertigen Eisenionen sowohl in den Tetraederlücken als auch in den Oktaederlücken blieb innerhalb der Fehlergrenzen und brachte keine Verbesserung des R-Wertes.

Die aus der Strukturverfeinerung bei 298 K als optimal erhaltenen Parameter sind:

$$X_o \quad : \quad 0.2552 \pm 0.0005$$

$$U_{11}^{O} \quad : \quad 0.0060 \pm 0.0005$$

$$U_{11}^{Fe} \quad : \quad 0.0050 \pm 0.0009$$

Der mit diesen Parametern erhaltene R-Wert, definiert als

$$R = \sqrt{\frac{\sum /F_{obs.}(\underline{h}) - F_{cal.}(\underline{h})/}{\sum /F_{obs.}(\underline{h})/}}$$

, ist 4,5 %; die mit den statistischen Gewichten gewichteten Streuamplituden[+)] führen auf einen R-Wert von 3,3 % .

+) $$RW = \sqrt{\frac{\sum g(\underline{h}) \; /F_{obs.}(\underline{h}) - F_{cal.}(\underline{h})/}{\sum g(\underline{h}) \; /F_{obs.}(\underline{h})/}}$$

V 2. Die Gitterkonstanten von Fe_3O_4 in Abhängigkeit von der Temperatur

Der Anstieg des Abstandes Fe-O in der Tetraederpunktlage bewirkt eine Vergrößerung der Gitterkonstanten des Magnetits. Für die Bestimmung der Gitterkonstanten in Abhängigkeit von der Temperatur wurden Weissenberg-Aufnahmen im Temperaturbereich zwischen 298 K und 1273 K in 100 K Schritten hergestellt. Die Gitterkonstanten wurden anhand der im Großwinkelbereich liegenden (22.10) und (448)-Fe_3O_4-Reflexe bestimmt.
Abb.14 zeigt das Verhalten der Gitterkonstanten von Fe_3O_4 im Temperaturbereich zwischen 298 K und 1273 K.

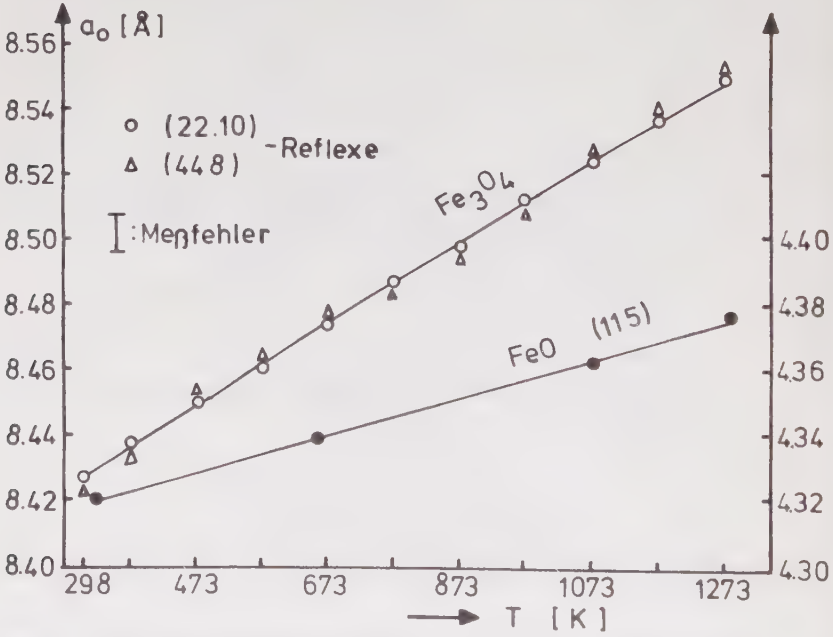


Abb.14 Temperaturabhängigkeit der Fe_3O_4- und FeO-Gitterkonstanten. Die Bestimmung von a_o erfolgte aus Weissenberg-Aufnahmen, aufgenommen bei der angegebenen Temperatur mit Cu-K_{α_1}-Strahlung. Der Meßfehler beträgt ca. 0,005 Å (0,5%). Der mittlere Ausdehnungskoeffizient beträgt $14{,}1 \times 10^{-6}$ $Grad^{-1}$.

Es wird eine nahezu lineare Gitterkonstantenvergrößerung in Abhängigkeit von der Temperatur beobachtet. Dabei erreicht die Gitterkonstante von Fe_3O_4 bei 1273 K mit a_o=8,56 Å fast die Gitterabmessungen des FeO($2a_o$=8,58 Å). Aus der Volumenzunahme des Magnetits errechnet sich ein mittlerer thermischer Ausdehnungskoeffizient von $\alpha_m = 14,1 \times 10^{-6}$ $Grad^{-1}$ (zum Vergleich Al_2O_3:8,6; α-Fe_2O_3: 7,8).

Aus Abb.14 ist zu entnehmen, daß die Volumenzunahme des Wüstits bei 1273 K um nahezu 60% kleiner ist als die des Magnetits bei der selben Temperatur. Dieses Ergebnis deutet auf eine Anpassung der Gitterkonstanten beider Phasen bei hoher Temperatur hin.

V 3. Differenz Fourier-Synthese

Mit den optimalen Parametern, die aus der Strukturverfeinerung bei 298 K, 573 K und 1073 K gewonnen wurden, wurde jeweils eine Differenz Fourier-Synthese gerechnet. Eine Differenz Fourier-Synthese entsteht indem aus der errechneten Struktur die Modellstruktur subtrahiert wird. Bei der Berechnung von Differenz Fourier-Synthesen der Hochtemperatur-Strukturverfeinerung interessierte vor allem die Frage, inwieweit Elektronendichte-Schwankungen Hinweise auf eine eventuelle Bewegung des tetraedrisch-koordinierten Eisens zu den Oktaederlücken geben.
Abb.15 zeigt einen Schnitt der x-y-Ebene, auf der das in der Höhe z=1/8 liegende tetraedrisch-koordinierte Eisenatom projeziert wurde.

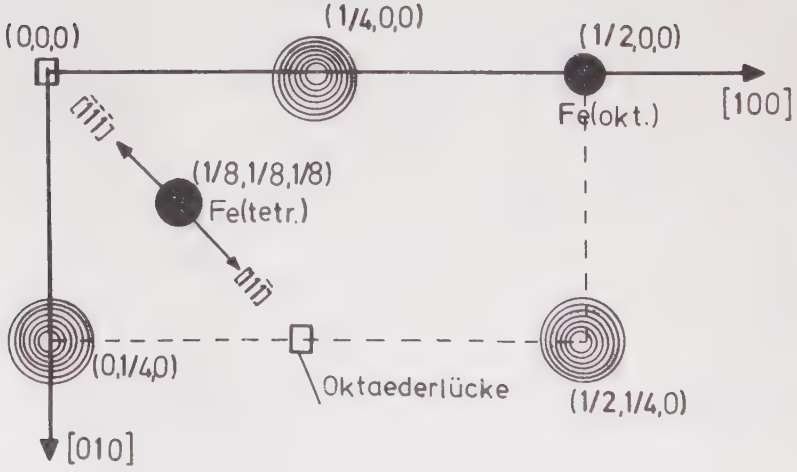


Abb.15 Schnitt in der x-y-Ebene. Das Eisenatom in $(\frac{1}{8},\frac{1}{8},\frac{1}{8})$ wurde auf die x-y-Ebene projeziert.

Abb.16a zeigt stilisiert die höchsten Beträge der Elektronendichte sowohl der Maxima als auch der Minima.

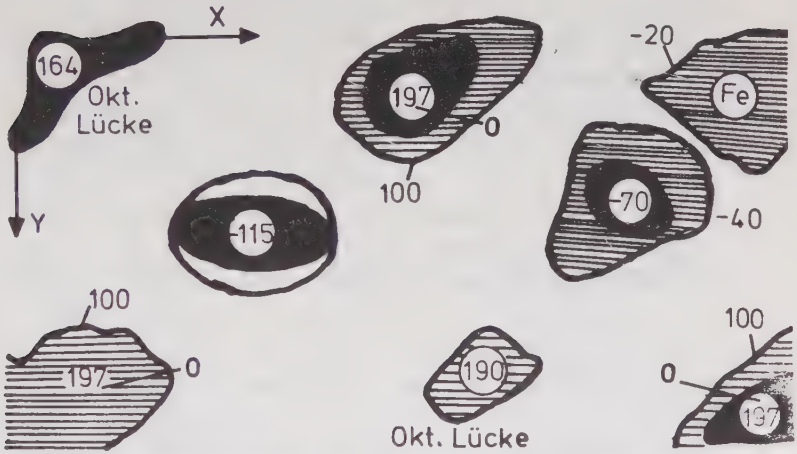


Abb.16a Differenz Fourier-Synthese der Strukturverfeinerung bei 1073 K. Schnitt in der (x,y,0)-Ebene.

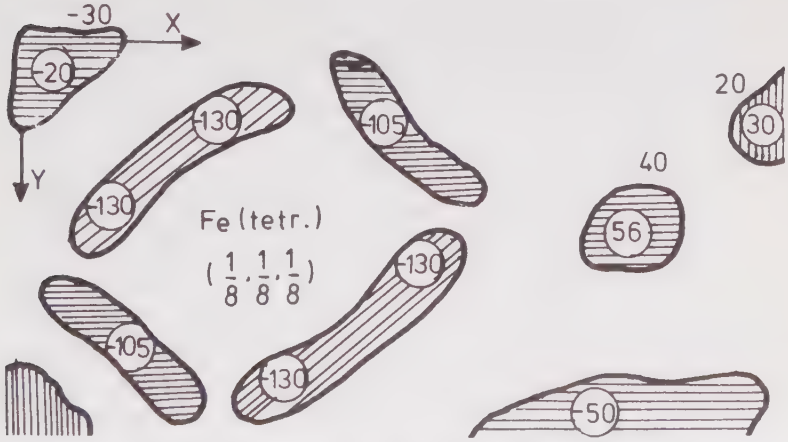


Abb.16b Differenz Fourier-Synthese der Strukturverfeinerung bei 1073 K. Schnitt in der (x,y,0,15)-Ebene.
Um die Elektronendichte ρ in $e/Å^3$ zu erhalten, sind die Zahlenwerte durch 160 zu dividieren.

Die höchsten Beträge der Elektronendichte liegen für die Strukturverfeinerung bei 1073 K bei etwa 1 Elektron, während die Differenz Fourier-Karten bei der Raumtemperatur-Strukturverfeinerung glatter verlaufen(vergleiche Differenz Fourier-Karten in Anhang A, Seite 104).
Bei der Hochtemperatur-Verfeinerung werden Elektronendichte-Schwankungen — über 1 $Å^3$ integriert — von 0,5 Elektronen bestimmt. Bei der Interpretation von Elektronendichte-Schwankungen dieser Größenordnung besteht die Gefahr, daß durch Abbrucheffekte oder durch einzelne falsch gemessene Reflexe verursachte Schwankungen in der Fourier-Synthese als tatsächliche Elektronendichte-Schwankungen gedeutet werden.
Abb.16b zeigt einen Schnitt der x-y-Ebene in der Höhe z=1/8. Darin sind an der Stelle des Eisenatoms nach außen verschobene ausgeprägte Minima zu sehen, die eine thermische Schwankung des Atoms andeuten. Dieses Ergebnis deckt sich mit der bei 1073 K beobachteten Erweiterung der Tetraederlücke(Änderung des Abstandes Fe-O in der Tetraederpunktlage Abb.12c, Seite 19).
Die original Differenz Fourier-Karten für die Strukturverfeinerung bei 298 K und 1073 K sowie die berechneten und beobachteten Strukturfaktoren sind in Anhang A, S.104 zu sehen.

VI Fe_3O_4 bei hohen Temperaturen und kontrollierter Gasatmosphäre

1. Fe_3O_4 bei hoher Temperatur in Luftdruck

Die Vorversuche haben gezeigt, daß die Fe_3O_4-Kristalle bei Temperaturen ab 1073 K in Luftdruck zu α-Fe_2O_3 oxidiert werden. Dabei zerfällt der Fe_3O_4-Einkristall in α-Fe_2O_3-Kristallite. Eine Röntgenuntersuchung der Kristalle bei hohen Temperaturen mußte deshalb stets im Vakuum durchgeführt werden.

VI 2. Hohe Temperaturen und Hochvakuum in der Heizkamera (Graphitofen)

Das Vakuum in der Heizkamera wird durch ein Pumpensystem(Rotations- und Öldiffusionspumpe) hergestellt. Bei voller Pumpenleistung entsteht ein Vakuum von ca. 10^{-6} mbar Gesamtdruck. Das entspricht einem Sauerstoff-Partialdruck von ca.$2X10^{-7}$ mbar. Es ist anzunehmen, daß bei hohen Temperaturen der Sauerstoff-Partialdruck am Ort der Kristallprobe weit niedriger liegt als der oben genannte Wert, wenn mit dem Graphitofen geheizt wird. Der Rest-Sauerstoff in der Heizkamera wird vom glühenden Graphit verbraucht. Dadurch entsteht eine CO_2/CO-Atmosphäre, die auf den Fe_3O_4-Kristall leicht reduzierend wirkt. Diese reduzierende Wirkung entfällt, wenn der Graphitofen durch einen Platinofen ersetzt wird. Man kann davon ausgehen, daß im Platinofen der Sauerstoff-Partialdruck dem genannten Wert von ca. $2X10^{-7}$ mbar entspricht und bei hohen Temperaturen konstant bleibt, während im Graphitofen eine temperaturabhängige Änderung des Sauerstoff-Partialdruckes angenommen werden muß, die durch die Aktivität des Graphits zustande kommt. Der genaue Sauerstoff-Partialdruck kann in der Heizkamera nicht gemessen werden. Beim Einlassen von Sauerstoff in die Heizkamera wird der Graphitofen bei hohen Temperaturen in kurzer Zeit zerstört(siehe Abb.3,Seite 5).

VI 3. Intensitätsverlauf des (333)-Fe_3O_4-Reflexes in Abhängigkeit von der Temperatur

Die integrierten Intensitäten sowie Reflexprofile mit entsprechender Auflösung wurden in Abhängigkeit von der Temperatur am Automatischen-Weissenberg-Diffraktometer (AWD) mit Silber-K_α -Strahlung gemessen. Dazu wurde ein Zählrohr in die Streurichtung des interessierenden Reflexes gebracht und der Kristall schrittweise gedreht (ω -Scan). Wegen der großen thermischen Ausdehnung (siehe Abb.14, Seite 22) und der entsprechenden Ortsverschiebung des Reflexes wurde bei jedem Temperaturschritt die Kristallmetrik neu bestimmt. Die Auswertung der Messungen wurde mit Hilfe des PDP 11 Instituts-rechners durchgeführt.

Abb.17 zeigt die integrale Intensität des (333)-Fe_3O_4-Reflexes in Abhängigkeit von der Temperatur.
Linie a) entspricht dem Intensitätsverlauf ohne Korrektur der Intensitäten mit dem Temperaturfaktor.
Linie b) entspricht dem Intensitätsverlauf der mit dem Temperaturfaktor korrigierten Intensitäten.
Linie c) zeigt das Intensitätsverhalten des (333)-FeO-Reflexes.

Aus Abb.17 ist zu entnehmen, daß die Intensitätsabnahme des (333)-Magnetit-Reflexes im Temperaturbereich zwischen 298 K und 1273 K auf den Temperatureinfluß zurückzuführen ist. Bei einer Temperaturbehandlung des Kristalls bei 1273 K erscheinen in kurzer Zeit (ca. eine Stunde) neben den Magnetit-Reflexen auch Reflexe der Wüstit-Phase(FeO). Die starke Abnahme der Intensität des (333)-Magnetit-Reflexes bei Temperaturen ab 1273 K(Abb.17) hängt eindeutig mit der Bildung der Wüstit-Phase zusammen. Die Intensität des (333)-Wüstit-Reflexes nimmt in dem Maße zu(Abb.17,Linie c), wie die Intensität des (333)-Magnetit-Reflexes abnimmt.

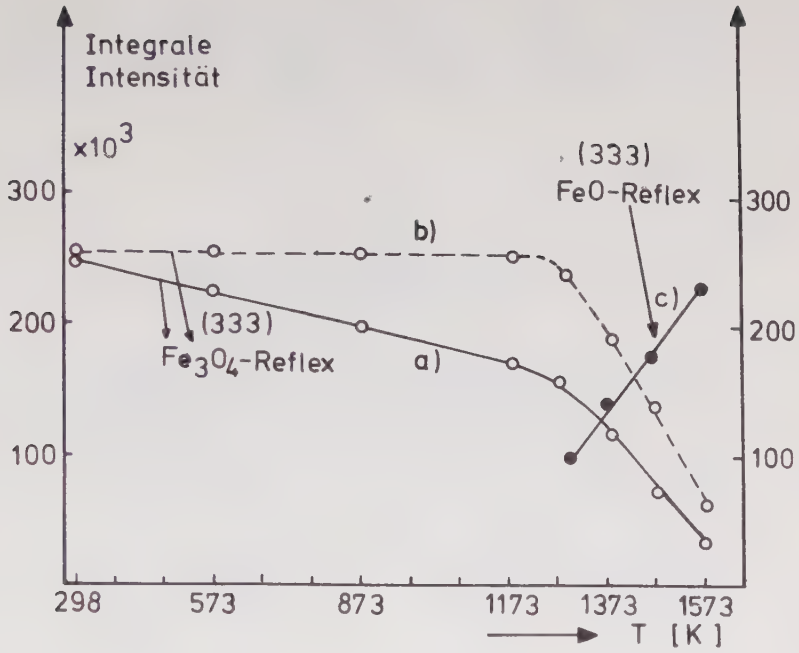


Abb.17 Intensitätsverlauf des (333)-Fe_3O_4- und (333)-FeO-Reflexes in Abhängigkeit von der Temperatur.
Linie a) ohne Temperaturfaktor-Korrektur.
Linie b) mit Temperaturfaktor-Korrektur.
Linie c) Intensitätsverlauf des (333)-FeO-Reflexes ohne Temperaturfaktor-Korrektur.
Zählrohrmessungen (ω-Scan) mit Silber-K_α-Strahlung.

Für die Intensitäts- und Reflexprofilmessungen wurde der (333)-Magnetit-Reflex ausgewählt, weil sich in seiner unmittelbaren Umgebung kein Reflex der Wüstit-Phase befindet, der eine Intensitätsverfälschung herbeiführen könnte.

Tabelle 2 gibt die Zahlenwerte der Intensität vor und nach der Korrektur mit dem Temperaturfaktor wieder. Die Korrekturmethode ist in Anhang B (Seite 109)zu sehen.

Tabelle 2

(333)-Fe_3O_4-Reflex		
T [K]	Integrale Intensität ohne Temperaturkorrektur.	Integrale Intensität mit Temperaturkorrektur.
298	250 $.10^3$	250 $.10^3$
573	225 "	252 "
873	198 "	252 "
1173	170 "	246 "
1273	160 "	241 "
1373	115 "	181 "
1473	80 "	131 "
1573	35 "	60 "

Abb.18a bis 18c zeigen die Reflexprofile des (333)-Fe_3O_4-Reflexes in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Reflexprofile wurden an die Gauß'sche Glockenkurve bzw. an die Lorentz-Kurve angepaßt.

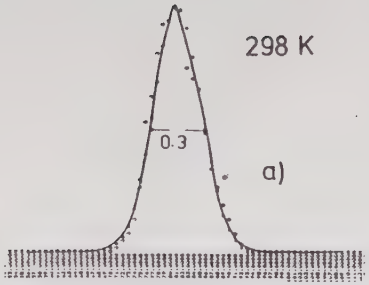


Abb.18a Reflexprofil des (333)-Fe_3O_4-Reflexes bei 298 K. Die Zählrohrmessung erfolgte mit Silber-Kα -Strahlung. Das Reflexprofil wurde einer Gauß'schen Glockenkurve angepaßt. Die Halbwertsbreiten(HWB) sind in Winkelgrad angegeben. (ω -Scan).

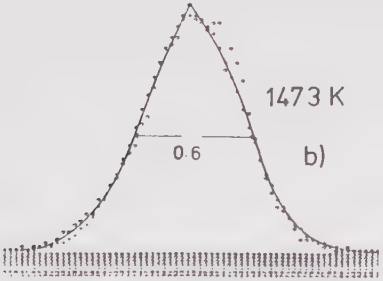


Abb.18b Reflexprofil des (333)-Fe_3O_4-Reflexes bei 1473 K. Silber-Kα -Strahlung. (ω -Scan). Das Reflexprofil wurde einer Gauß'schen Glockenkurve angepaßt.

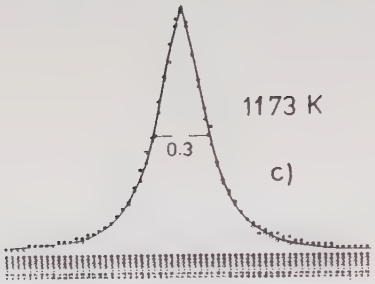


Abb.18c Reflexprofil des (333)-Fe_3O_4-Reflexes bei 1173 K. Der Kristall wurde von 1473 K(Abb.18b) auf 1173K abgekühlt.(ω-Scan).Silber-K_α-Strahlung. Das Reflexprofil entsprach einer Lorentz-Kurve.

Die Halbwertsbreite(HWB) der Magnetit-Reflexlinie (333) verdoppelt sich bei 1473 K(Abb.18b). Der Reflex wird aber bei anschließender Abkühlung des Kristalls von 1473 K auf 1173 K wieder scharf und die Halbwertsbreite erreicht den HWB-Wert des Reflexes vor dem Erhitzen (vergleiche Abb.18a und 18c). Das Verhalten der Halbwertsbreiten des (333)-Magnetit-Reflexes deutet auf einen reibungslosen Übergang von Fe_3O_4 zu FeO hin, trotz der verschiedenen Gitterkonstanten beider Eisenoxid-Phasen(Fe_3O_4: a_o=8,41 Å ; FeO: $2a_o$=8,58 Å). Nach der Abkühlung von 1473 K auf 1173 K besteht der Kristall aus ca. 70% FeO und 30% Fe_3O_4. Die Schärfe der Magnetit-Reflexe nach dem Übergang(Reduktion) von Fe_3O_4 zu FeO deutet darauf hin, daß das Magnetitgitter beim Übergang zum Wüstit kaum gestört wurde. Allerdings zeigt die Anhebung des Untergrunds der Reflexlinie, daß eine gewisse Fehlordnung entstanden ist(Abb.18c).

VI 4. Die Umwandlung(Reduktion) von Fe_3O_4 zu FeO im Graphitofen bei Temperaturen zwischen 1273 K und 1573 K

Bei hohen Temperaturen im Graphitofen verläuft der Übergang von Fe_3O_4 zu FeO ohne eine Zerstörung des Einkristalls hervorzurufen. Frühere an einem natürlichen Mg-Al-Spinell durchgeführten Messungen zeigten, daß bei gleichen Temperatur- und Druck-Bedingungen(T=1273 K ; $P_{ges.}=10^{-6}$ mbar) irreversible Fehlstellen im Kationenteilgitter des $MgAl_2O_4$ durch Aufheizen erzeugt werden, die zu einer relativ starken diffusen Streuung führen/20/. Diese Prozesse verlaufen im aufgeheizten $FeFe_2O_4$-Kristall anders als beim $MgAl_2O_4$. Als wesentlicher Grund dafür kann das relativ große Diffusionsvermögen der Eisenionen im Spinellgitter des Magnetits angesehen werden/3/ (siehe Abb.31,Seite 58). Beim Fe_3O_4 kann man sich durchaus einen leichten Elektronenaustausch zwischen Fe^{3+} und Fe^{2+} im Gitter vorstellen. Mit einem solchen Elektronenaustausch kann auch die relativ große elektrische Leitfähigkeit des Fe_3O_4 erklärt werden.
Die FeO-Struktur (NaCl-Typ) kann sich aus der Spinellstruktur des Fe_3O_4 nur dann bilden, wenn besetzte Tetraederplätze abgebaut und Oktaederlücken besetzt werden. Dieser Prozeß entspricht einer Diffusion der tetraedrisch-koordinierten Eisenionen in leere Oktaederlücken des Spinellgitters. Die energetische Betrachtung bezüglich der Energieaufspaltung von d-Orbitalen, sowie der kovalenten Bindung in Oxidspinellen zeigt, daß sich das zweiwertige Eisenion in Bezug auf die Tetraeder- und Oktaederlücken energetisch gleichwertig verhält, während das dreiwertige Eisenion die Tetraederlücken eindeutig bevorzugt/1//2//6/.
In der leicht reduzierenden Atmosphäre der Heizkamera (Graphitofen) erfolgt bei hohen Temperaturen eine Reduktion des dreiwertigen Eisenions zu zweiwertigem. Die reduzierten Eisenionen diffundieren im Gitter und setzen das Fe_3O_4 in FeO um, d.h. sie besetzen überwiegend leere Oktaederlücken. Die Diffusion der Eisen-

ionen ist bei Temperaturen bis 1373 K der dominierende Prozeß, der zur Bildung der FeO-Phase beiträgt. Ein merklicher Sauerstoffabbau aus dem Kristall wird erst bei Temperaturen oberhalb 1473 K beobachtet.
Bei der vollständigen Reduktion des Fe_3O_4 zu FeO, im Temperaturbereich zwischen 1273 K und 1573 K im Graphitofen, sind beide Prozesse (Eisenionendiffusion, Sauerstoffabbau) beteiligt.
Abb.19 zeigt die fotometrierten Reflexprofile des (004)-Fe_3O_4- bzw. des (002)-FeO-Reflexes bei Temperaturen zwischen 1273 K und 1573 K in 100 K Schritten während der Reduktion des Fe_3O_4 zu FeO im Graphitofen.
Die Reflexprofile wurden aus Weissenberg-Aufnahmen fotometriert, die in vier verschiedenen Reduktionsstadien des Kristalls bei Raumtemperatur(298 K) hergestellt wurden.

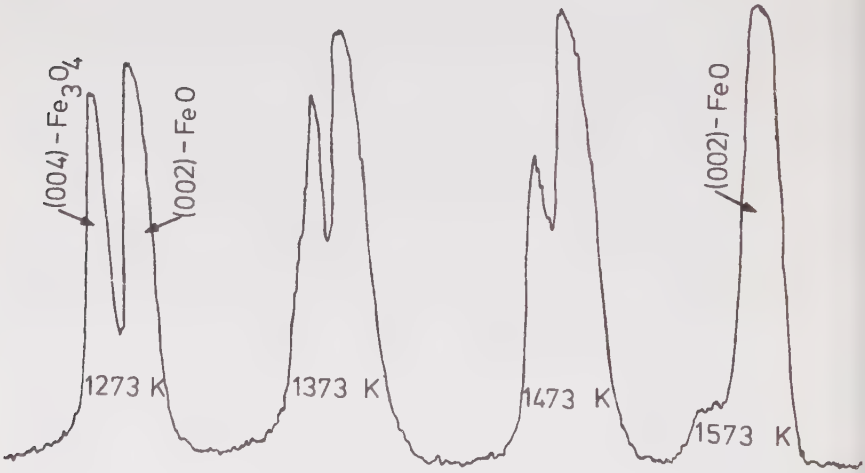


Abb.19 Fotometrierte Reflexprofile des (004)-Fe_3O_4- bzw. (002)-FeO-Reflexes. Die Reflexprofile wurden aus Weissenberg-Aufnahmen fotometriert. Der Fe_3O_4-Kristall wurde im Graphitofen stufenweise zu FeO reduziert. Bei jeder der angegebenen Temperaturen wurde der Kristall jeweils eine Stunde(1 h) erhitzt(Hochvakuum, $P_{ges.}=10^{-6}$ mbar). Die Röntgenmessungen wurden bei 298 K mit Fe-K_{α_1}-Strahlung durchgeführt.

Aus Abb.19 kann man entnehmen, daß die Intensität des (004)-Fe_3O_4-Reflexes mit steigender Temperatur abnimmt. Dagegen nimmt die Intensität des (002)-FeO-Reflexes mit fortschreitender Reduktion des Fe_3O_4 zu. Bei konstant gehaltener Temperatur(z.B.1273 K) erfährt der Fe_3O_4/FeO-Mischkristall mit Erhöhung der Heizdauer keine Verschiebung zugunsten des FeO. Erst mit der Temperaturerhöhung kann der Fe_3O_4-Kristall weiter reduziert werden.
Das zeigt, daß die Reduktions-Atmosphäre im Graphitofen temperaturabhängig ist. Bei 1273 K wirkt die Reduktions-Atmosphäre sehr schwach auf den Fe_3O_4-Kristall ein, während bei 1573 K ein massiver Sauerstoffabbau aus dem Kristall einsetzt, der sogar direkt beobachtet werden kann(Veränderung der Kristallgestalt).
Abb.20 zeigt die Zeitabhängigkeit der Reduktion des Fe_3O_4-Einkristalls zu FeO im Graphitofen.

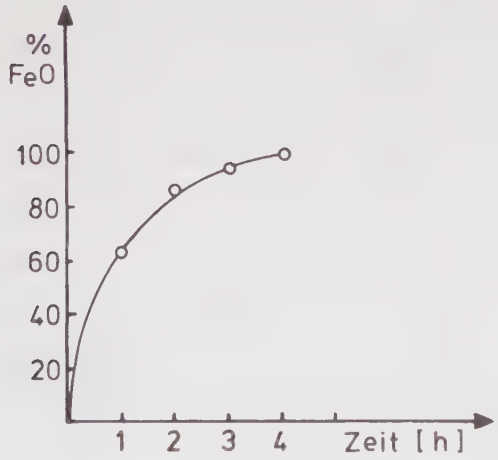


Abb.20 Zeitabhängigkeit der Reduktion des Fe_3O_4-Einkristalls zu FeO im Graphitofen.

In der schwachen Reduktions-Atmosphäre des Graphitofens scheint die Reduktion des Fe_3O_4-Einkristalls zu FeO einem logarithmischen Zeitgesetz zu folgen, während die Reduktion von Fe_3O_4-Proben mit CO-Gas nach EDSTRÖM/61/ bei 1273 K und einem CO-Druck von 1 bar einem linearen Zeitgesetz folgt/7/.
Abb.21a und 21b zeigen die Weissenberg-Aufnahmen des Fe_3O_4-Einkristalls bei 298 K und 1273 K.

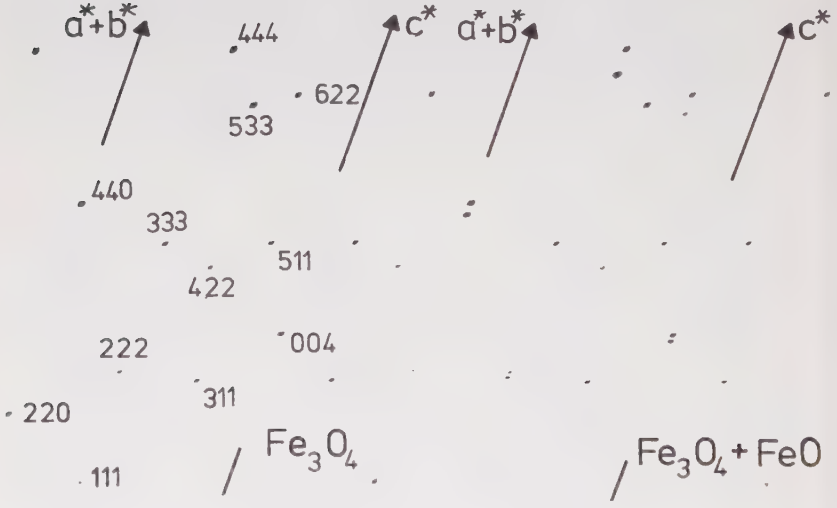


Abb.21a Weissenberg-Aufnahme des Fe_3O_4-Kristalls bei 298 K. 0-Schichtlinie. Drehachse: [110] . Cr-K_{α_1}-Strahlung. Meßzeit: 20 h.

Abb.21b Weissenberg-Aufnahme des Fe_3O_4-Kristalls bei 1273 K. 0-Schichtlinie. Drehachse: [110]. Cr-K_{α_1}-Strahlung. Meßzeit: 20 h.

In Tabelle 3 sind die Reflexe der Magnetit-Phase aufgeführt, die von der Bildung der Wüstit-Phase direkt betroffen sind.

Tabelle 3

Fe_3O_4	*FeO
h,k,l	h,k,l
(111)	———
(222)	(111)
(333)	———
(444)	(222)
(220)	———
(440)	(220)
(004)	(002)
(311)	———
(422)	———
(511)	———
(533)	———
(622)	(311)

Die Erhaltung der Einkristallstruktur ist nicht zuletzt auf die enge Verwandtschaft der beiden Eisenoxidstrukturen(Fe_3O_4,FeO) zurückzuführen. Die selbe geometrische Orientierung beider Strukturen, die auf den Röntgen-Aufnahmen leicht zu erkennen ist, trägt wesentlich zur Erhaltung der Einkristallstruktur bei der $Fe_3O_4 \longrightarrow$ FeO Umwandlung bei.
Bei der Reduktion des Fe_3O_4 zu FeO bei hohen Temperaturen im Graphitofen wird keine FeO-Schicht um den Magnetit-Kristall gebildet. Eine solche FeO-Schicht wurde von ULRICH/30/ bei der Reduktion von Fe_3O_4-Proben mit CO_2/CO-Gasgemischen beobachtet (siehe Kap.IV, Seite 15). Die Wüstit-Phase erscheint im Graphitofen ab 1273 K als ein dem Magnetit gleichberechtigter Einkristall Abb.21b, Seite 36), der mit steigender Temperatur auf Kosten des Fe_3O_4 weiterwächst (Abb.19, Seite 34).
In Kap.VIII 2. wird der Reduktionsmechanismus des Fe_3O_4 zu FeO diskutiert.

VI 5. Reversible Umwandlung $Fe_3O_4 \rightleftarrows FeO$

Die Reduktion des Fe_3O_4 zu FeO und die nachfolgende Oxidation des FeO zu Fe_3O_4 wurde in der Heizkamera (Graphitofen) bei hohen Temperaturen durch Erhöhung des Sauerstoffdruckes vollzogen, ohne dabei den Einkristall zu zerstören.

Der Einlaß von Sauerstoff in die Heizkamera bei hohen Temperaturen hat zur Folge, daß am Graphitofen mehr CO bzw. CO_2 entsteht. Diese CO_2/CO-Produktion hängt von der Temperatur und vom Sauerstoffdruck ab und ist bei 1373 K und einem P_{O_2} von ca. 10^{-4} mbar relativ klein. Aus Abb.3 (Seite 5) ist zu entnehmen, daß die Lebensdauer des Graphitofens bei 1373 K und einem Sauerstoffdruck von ca. 10^{-4} mbar eine Woche beträgt. Diese Zeit reicht aus um Einkristall-Röntgenmessungen durchzuführen.

Der Sauerstoff, der durch ein Keramikrohr in die Heizkamera geleitet wird, tritt in der Nähe der Kristallprobe aus, umspült sie und wirkt auf die Fe_3O_4-Probe oxidierend.

Abb.22a bis 22f zeigen eine reversible Umwandlung von $Fe_3O_4 \rightleftarrows FeO$. Zunächst wurde der Fe_3O_4-Kristall bei Temperaturen zwischen 1473 K und 1573 K im Graphitofen zu FeO reduziert (Abb.22a bis 22c) und anschließend wurde das Ventil für den Sauerstoffeinlaß so weit geöffnet, bis ein Druck von 10^{-4} mbar erreicht wurde. Dabei wurde die Kristalltemperatur von 1573 K auf 1273 K gesenkt um eine Aufoxidation des FeO zu α-Fe_2O_3 zu vermeiden.

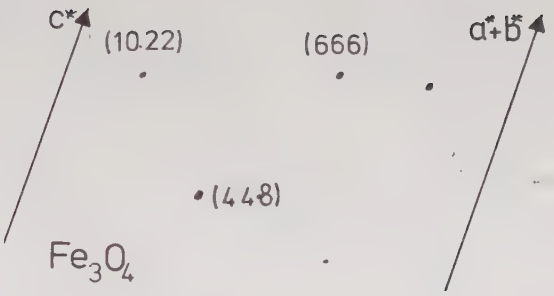


Abb.22a Weissenberg-Aufnahme des Fe_3O_4-Kristalls bei 298 K im Graphitofen. 0-Schichtlinie. Drehachse: [110]. Cu-Kα_1-Strahlung. Meßzeit: 20 h. Um die Fluoreszenzstrahlung des Eisens abzufangen, wurde vor dem Film eine Aluminiumfolie (Dicke 0,2 mm) gelegt. Dadurch wurde eine Verdoppelung der Meßzeit erforderlich.

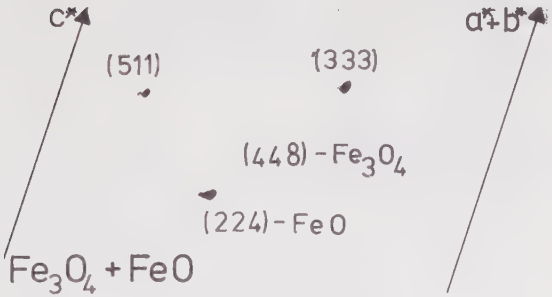


Abb.22b Weissenberg-Aufnahme des Fe_3O_4-Kristalls bei 1273 K im Graphitofen. 0-Schichtlinie. Drehachse: [110]. Cu-Kα_1-Strahlung. Meßzeit: 20 h. Der Fe_3O_4-Kristall wurde zwei Stunden lang bei 1473 K erhitzt. Nach der Temperaturbehandlung besteht der Kristall aus ca. 90% FeO und 10% Fe_3O_4.

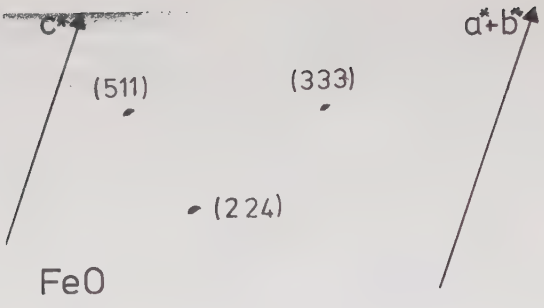


Abb.22c Weissenberg-Aufnahme bei 1573 K im Graphitofen. Cu-$K\alpha_1$-Strahlung. Meßzeit: 20 h. Drehachse:[110]. Der Kristall besteht aus 100% FeO.

Einleitung von Sauerstoff in die Heizkamera.

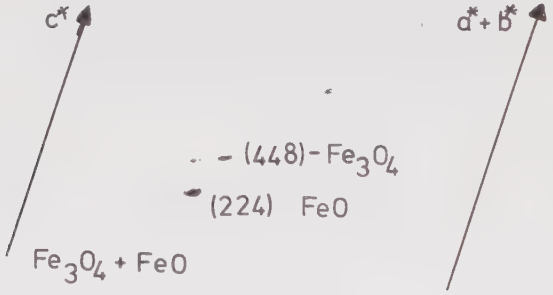


Abb.22d Weissenberg-Aufnahme bei 1273 K im Graphitofen. Cu-$K\alpha_1$-Strahlung. Meßzeit: 20 h. Die Kristalltemperatur wurde von 1573 K auf 1273 K gesenkt, um eine rasche Oxidation des Kristalls zu α-Fe_2O_3 zu vermeiden. Der Kristall wurde 30 Minuten lang mit Sauerstoff ($P_{O_2}=10^{-4}$ mbar) behandelt. Bildung der Fe_3O_4-Phase mit senkrecht zu den Hauptachsen stark verbreiterten Reflexen.

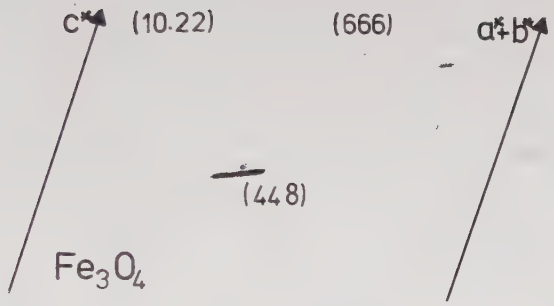


Abb.22e Weissenberg-Aufnahme bei 1273 K im Graphitofen. Cu-$K\alpha_1$-Strahlung. Meßzeit:20 h. Der Kristall in Abb.22d wurde für weitere 30 Minuten mit Sauerstoff($P_{O_2}=10^{-4}$ mbar) behandelt. Der Kristall besteht nach der Oxidation des FeO nur aus Fe_3O_4.

Bei der Oxidation des FeO zu Fe_3O_4 mit Sauerstoff tritt eine ungewöhnlich hohe anisotrope Reflex-Verbreiterung auf, die durch Temperaturbehandlung wieder ausgeheilt werden kann. Der Kristall in Abb.22e wurde drei Stunden lang(3 h) bei 1073 K gehalten. Wie Abb.22f zeigt, wird nach dieser Temperaturbehandlung die Reflex-Verbreiterung aufgehoben.

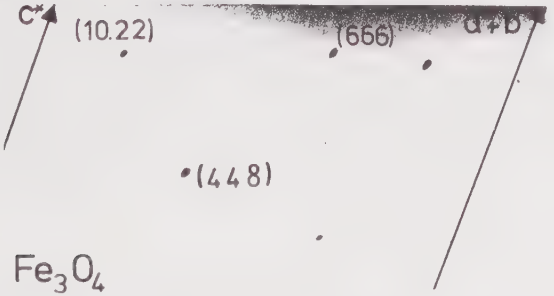


Abb.22f Weissenberg-Aufnahme bei 298 K nach der $Fe_3O_4 \rightleftarrows$ FeO Umwandlung im Graphitofen. Cu-$K\alpha_1$-Strahlung. Meßzeit: 20 h.
Die Reflex-Verbreiterung in Abb.22e wurde durch Temperaturbehandlung(1073 K) aufgehoben.

Die starke Reflex-Verbreiterung der Magnetit-Phase, die bei der Oxidation des FeO zu Fe_3O_4 auftritt (Abb.22d und 22e), kann nicht allein mit Gitterspannungen im Kristall erklärt werden. Eine Verkippung(Drehung) von Kristallblöcken (Mosaik-Kristall) aufgrund einer nicht homogenen Sauerstoffaufnahme im FeO-Gitter oder einer Gitterkonstanten-Kontraktion (Wüstit:$2a_o$=8,58 Å ; Magnetit: a_o=8,41 Å) kann als Ursache der starken Reflex-Verbreiterung betrachtet werden, obwohl die Reduktion des Fe_3O_4 zu FeO keine solche Reflex-Verbreiterung zeigt.
Wie Abb.22e (Seite 41) zeigt, nehmen die Magnetit-Reflexe nach abgeschlossener Oxidation des Wüstits eine schiefe Lage ein, die von der Horizontalen merklich abweicht. Neben einer Kristallblockdrehung(Mosaik-Kristall) liegt auch eine Gitterspannung vor, die außer einer Dehnungskomponente auch eine Scherkomponente aufweist (schiefe Lage des Reflexes,Abb.22e).
Wie schon erwähnt wurde, können die Gitterspannungen im Kristall nach der Oxidation von FeO zu Fe_3O_4 durch eine Temperaturbehandlung bei 1073 K aufgehoben werden (Abb.22f).

VI 6. Das Verhalten des Fe_3O_4-Einkristalls im Platinofen

Durch das Ersetzen des Graphitofens mit einem Platinofen entfällt die vom Graphit erzeugte Reduktions-Atmosphäre in der Heizkamera. Im Platinofen erfährt der Sauerstoff-Partialdruck keine Änderung in Abhängigkeit von der Temperatur. In diesem Fall wird aus dem Fe_3O_4-Einkristall kein Sauerstoff abgebaut. Trotzdem tritt auch im Platinofen bei 1473 K nach relativ langer Temperaturbehandlung des Fe_3O_4-Kristalls(ca.5 h) Die FeO-Phase auf. Neben der Wüstit-Phase bildet sich auch die α-Fe_2O_3-Phase.
Hier zeigt sich, daß im Platinofen der Sauerstoff-Partialdruck wesentlich höher liegt als im Graphitofen, wo die α-Fe_2O_3-Phase nicht beobachtet wird.
Es erfolgt also eine Entmischung des Fe_3O_4 in FeO und α-Fe_2O_3. Diese Erscheinung sollte im Prinzip auch im Graphitofen zu sehen sein. Sie wird nicht beobachtet, weil die reduzierende Wirkung des Graphits und die dadurch verursachte Reduktion des Fe_3O_4-Kristalls durch Sauerstoffabbau eine solche Entwicklung verdeckt.
Die Bildung der FeO-Phase kann in diesem Fall(Platinofen) auch durch die Eisenionen-Diffusion im Magnetitgitter erklärt werden. Nach der FeO-Bildung wandelt sich der Rest-Kristall in α-Fe_2O_3 um.

Abb.23 zeigt eine Schwenk-Aufnahme, auf der diese zwei Eisenoxid-Phasen (FeO , α-Fe_2O_3) zu sehen sind. Die Röntgen-Aufnahme entspricht dem Endstadium der Entmischung $Fe_3O_4 \longrightarrow FeO + \alpha$-$Fe_2O_3$. Auf der Aufnahme ist kein Fe_3O_4 zu sehen.

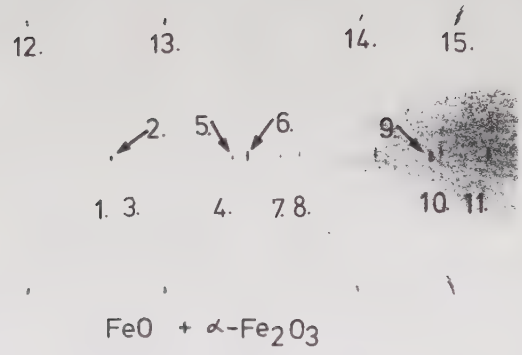


Abb.23 Schwenk-Aufnahme bei 298 K
Schwenkbereich: ± 30°. Drehachse: [110].
Cu-$K\alpha_1$-Strahlung.
Der Fe_3O_4-Kristall wurde bei 1473 K
fünf Stunden lang im Platinofen erhitzt.

Indizierung der Schwenk-Aufnahme in Abb.23

FeO (0-Schichtlinie)		FeO (1-Schichtlinie)		α-Fe_2O_3	
2.	(200)	12.	(111)	1.	(113)
5.	(311)	13.	(202)	3.	(024)
6.	(222)	14.	(313)	4.	(208)
9.	(422)	15.	(242)	7.	(134)
				8.	(226)
				10.	(238)
				11.	(22.12)

Der Mechanismus zu der $Fe_3O_4 \longrightarrow$ FeO + α-Fe_2O_3 Entmischung wird in Kap.VIII 2. diskutiert.

VII Die Hochtemperatur-Röntgenkamera unter kontrollierter Reduktions-Atmosphäre

Reduktion des Fe_3O_4-Einkristalls mit einem CO_2/CO-Gasgemisch bzw. H_2-Gas

Die Hochtemperatur-Untersuchungen (Kap.VI) zeigen, daß der Fe_3O_4-Kristall trotz der reduzierenden Wirkung des Graphitofens nicht zu Eisen reduziert werden kann. Der Reduktionsprozeß endet beim FeO. Temperatur- und Heizdauer-Erhöhung haben auf die weitere Reduktion von FeO keinen Einfluß mehr. Die weitere Reduktion des Eisenoxids kann durch Erhöhung der Reduktions-Atmosphäre in der Heizkamera erreicht werden. Das gelingt durch Einlaß eines definierten CO_2/CO-Gasgemisches oder H_2-Gases in die Heizkamera. Beim Einlassen eines CO_2/CO-Gasgemisches hängt die Reduktionsgeschwindigkeit vom Gasdruck und vom CO-Anteil im CO_2/CO-Gasgemisch ab*). Die röntgenographische Erfassung des Reduktionsprozesses, sei es durch Filmaufnahmen oder Zählrohrmessungen, ist nur bei niedrigen Gasdrücken, d.h. bei zeitlich ausgedehntem Reduktionsverlauf möglich.

Die Reduktion des Fe_3O_4-Kristalls zu Eisen verläuft über die FeO-Phase.

Abb.24 zeigt eine Weissenberg-Aufnahme auf der nur FeO-Reflexe zu sehen sind. Bei dieser Messung wurde ein Fe_3O_4-Kristall bei 1273 K und einem CO_2/CO-Druck von 10^{-3} mbar 60 Minuten lang behandelt. Anschließend wurde die Kristalltemperatur auf 298 K gesenkt, um die weitere Reduktion zu stoppen. Die Ausdehnung der FeO-Reflexe senkrecht zur c^*-(a^*+b^*)-Ebene ist durch die Bildung von mehreren FeO-Blöcken, die untereinander verkippt sind, zu erklären(Mosaik-Kristall).

*) Zusammensetzung des verwendeten CO_2/CO-Gasgemisches: 15% CO_2 ; 0,3% CO ; Rest: N_2

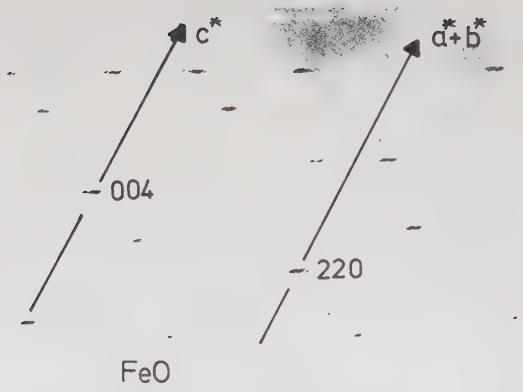


Abb.24 Weissenberg-Aufnahme bei 298 K.
0-Schichtlinie.Drehachse: [110].Cu-$K_{\alpha 1}$-Strahlung.
Meßzeit:10 h.
Der Fe_3O_4-Kristall wurde bei 1273 K und $P_{CO_2/CO}=10^{-3}$ mbar 60 Minuten lang behandelt (Graphitofen).

Die Behandlung der selben Kristallprobe für weitere 60 Minuten unter den selben Temperatur- und Druckbedingungen (1273 K ; 10^{-3} mbar CO_2/CO) führt zur vollständigen Reduktion des Eisenoxids zu α-Fe. Abb.25 zeigt die Schwenk-Aufnahme des zu Eisen reduzierten Fe_3O_4-Kristalls.

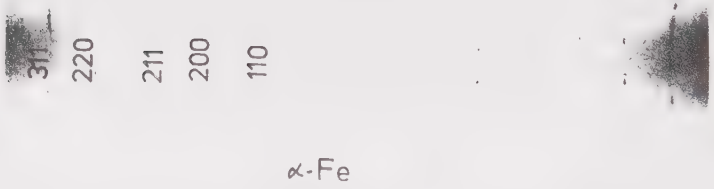


Abb.25 Schwenk-Aufnahme bei 298 K. Schwenkbereich: $\pm 30^{\circ}$.
Cu-$K_{\alpha 1}$-Strahlung. Meßzeit: 3 h.
Der Kristall in Abb.24 wurde weitere 60 Minuten bei 1273 K und 10^{-3} mbar CO_2/CO behandelt(Graphitofen).

Bei Erhöhung des CO_2/CO-Gasdruckes von 10^{-3} mbar auf 10^{-2} mbar erhöht sich die Reduktionsgeschwindigkeit so stark, daß die Wüstit-Phase nicht beobachtet wird. Röntgenmessungen mit kürzerer kristall-Behandlungsdauer (z.B. 20 Minuten) zeigen nur die Endphase der Reduktion, das α-Eisen.

In Abb.26a und 26b sind die Änderung der Intensität des (113)-Fe_3O_4-Reflexes und der zeitliche Verlauf der Reduktion des Fe_3O_4 zu FeO mit CO_2/CO-Gas (10^{-3} mbar) bei 1173 K zu sehen. Die Messung des (113)-Fe_3O_4-Reflexes wurde in gleichen Zeitabständen(20 Minuten) mit Hilfe eines Zählrohrs durchgeführt (ω-Scan). Temperatur und Co_2/CO-Druck wurden während der Messung konstant gehalten. Aus der Intensität des (113)-Reflexes wurde jeweils die Menge des gebildeten FeO abgeschätzt.

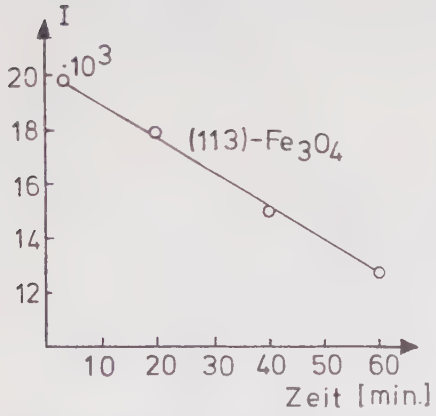


Abb.26a Intensität des (113)-Fe_3O_4-Reflexes in Abhängigkeit von der Zeit,während der Reduktion des Fe_3O_4 zu FeO. Zählrohrmessungen (ω-Scan). Meßbedingungen: T=1173 K ; $P_{CO_2/CO}=10^{-3}$ mbar. Silber-K_α-Strahlung.

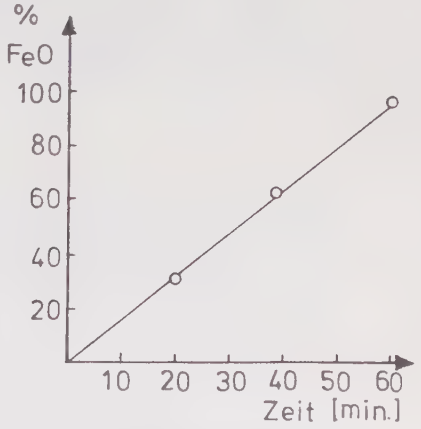


Abb.26b Zeitlicher Verlauf der Reduktion von Fe_3O_4 zu FeO mit CO_2/CO-Gas.

Während die Reduktion des Fe_3O_4-Kristalls im Graphitofen ohne Reduktionsgas einen logarithmischen Zeitverlauf zeigte (Abb.20, Seite 35), folgt die Reduktion des Fe_3O_4 mit CO_2/CO-Gas einem linearen Zeitgesetz (Abb.26b, S.47). Dieses Ergebnis stimmt mit dem von EDSTRÖM/7//61/ überein, der bei der Reduktion von Fe_3O_4 mit CO einen linearen Zeitverlauf festgestellt hat.

Ein Vergleich der Halbwertsbreiten der Magnetit-Reflexe von Abb.18, Seite 31(ohne Reduktionsgas in der Heizkamera) mit denen in der CO_2/CO-Atmosphäre (Abb.27) zeigt, daß im Fall der Fe_3O_4-Reduktion mit CO_2/CO-Gas die Halbwertsbreite der Fe_3O_4-Reflexe nahezu verdoppelt wird.
Abb.27 zeigt die Änderung des Intensitätsprofils des (113)-Fe_3O_4-Reflexes während der Reduktion des Fe_3O_4 zu FeO mit CO_2/CO-Gas. Die Zählrohrmessungen wurden bei konstanter Kristalltemperatur und konstantem CO_2/CO-Druck in Abhängigkeit von der Zeit durchgeführt.

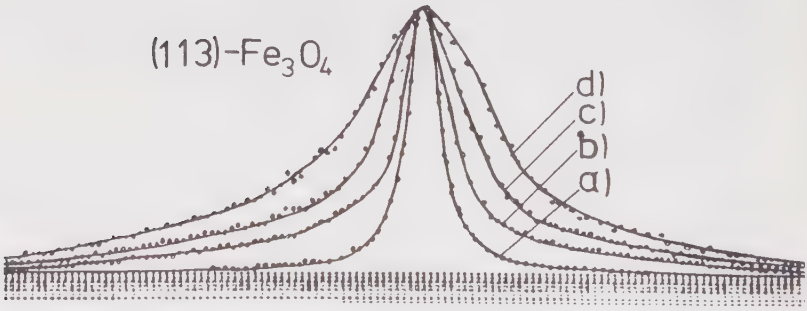


Abb.27 Intensitätsprofil des (113)-Fe_3O_4-Reflexes während der Reduktion mit CO_2/CO-Gas in Abhängigkeit von der Zeit.
Röntgen-Zählrohrmessungen bei 1173 K und $P_{CO_2/CO}=10^{-3}$ mbar. Silber-K_α-Strahlung.

Tabelle 4 gibt einen Überblick über Meßbidingungen und Halbwertsbreiten des (113)-Reflexprofils in Abb.27.

Tabelle 4

Linie	T[K]	$P_{CO_2/CO}$ (mbar)	Zeit (min.)	Halbwertsbreite (HWB) in Winkelgrad.
a)	298	10^{-3}	t=0	0,2
b)	1173	10^{-3}	t=20	0,5
c)	1173	10^{-3}	t=40	0,8
d)	1173	10^{-3}	t=60	1,1

Die starke Zunahme der Reflexbreite bei der Reduktion des Fe_3O_4 mit CO_2/CO-Gas ist mit einer Mosaik-Verbreiterung zu erklären. Die Weissenberg-Aufnahme in Abb.24 (Seite 46) zeigt eine eindeutige Mosaik-Verbreiterung des FeO-Kristalls nach der Reduktion des Fe_3O_4 zu FeO mit CO_2/CO-Gas.

Der Einlaß von Wasserstoff (H_2) in die Heizkamera zeigt, daß erst bei einem Wasserstoffdruck von ca. $P_{H_2} \geqslant 50$ mbar und bei Temperaturen von $T \geqslant 1273$ K eine Reduktion des Fe_3O_4-Kristalls zustandekommt.
Aus Abb.28a und 28b kann man entnehmen, daß die Reduktion von Fe_3O_4 zu Eisen mit Wasserstoffgas bei Temperaturen oberhalb 1273 K und einem H_2-Druck oberhalb 50 mbar erfolgt.

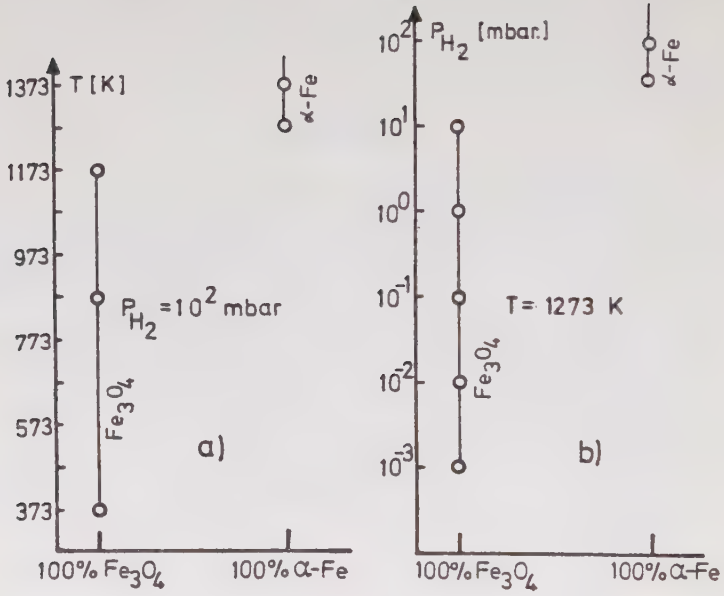


Abb.28 H_2-Einlaß in die Heizkamera. Röntgen-Filmmessungen (Schwenk- und Weissenberg-Aufnahmen). Cu-K_{α_1}-Strahlung.

a) Meßbedingungen: P_{H_2} =10^2 mbar konstant. Die Kristalltemperatur wurde schrittweise erhöht.

b) T=1273 K konstant. Der H_2-Druck in der Heizkamera wurde schrittweise erhöht.

Bei niedrigerer Temperatur (T$<$1273 K) oder niedrigerem Wasserstoffdruck ($P_{H_2}<50$ mbar) konnte keine Reduktion des Fe_3O_4-Kristalls festgestellt werden.

Abb.29 zeigt das Verhalten des (004)-Fe_3O_4-Reflexprofils bei konstantem Wasserstoffdruck (P_{H_2}=10 mbar) und bei drei verschiedenen Temperaturen.

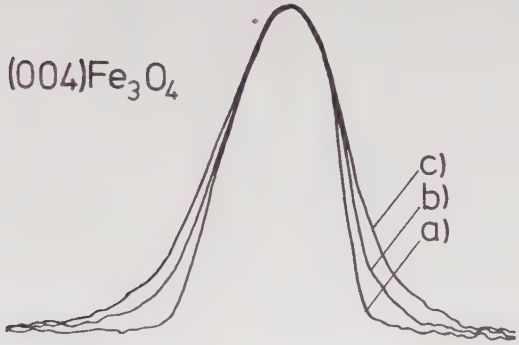


Abb.29 Fotometerlinien des (004)-Fe_3O_4-Reflexes bei drei verschiedenen Temperaturen und bei konstantem Wasserstoffdruck (P_{H_2}=10 mbar).

Linie a) 298 K HWB (Halbwertsbreite): 0,33°
Linie b) 873 K HWB : 0,38°
Linie c) 1173 K HWB : 0,45°

Die Reflexprofile wurden aus Schwenk-Aufnahmen, die bei den drei angegebenen Temperaturen (Abb.29) hergestellt wurden, fotometriert. Abb.29 zeigt, daß die Halbwertsbreite des (004)-Reflexes keine wesentliche Änderung erfährt. Bei Temperaturen oberhalb 1173 K scheinen Wasserstoffdrücke unterhalb 50 mbar keinen Einfluß auf die Reduktion des Fe_3O_4-Kristalls zu haben. Der Fe_3O_4-Kristall verhält sich im Graphitofen so wie in Kap.VI 4. (Seite 33) beschrieben wurde.

Aus diesen Ergebnissen kann der Schluß gezogen werden, daß oberhalb 1273 K und 50 mbar P_{H_2} in der Heizkamera die Reduktion des Fe_3O_4 zu Eisen sehr schnell verläuft, so daß die FeO-Phase röntgenographisch nicht beobachtet werden kann.
Der Reduktionsmechanismus des Fe_3O_4 mit CO_2/CO- bzw. H_2-Gas wird in Kap.VIII 2. diskutiert.

VIII Reduktionskinetik beim $Fe_3O_4 \longrightarrow FeO$ Übergang

1. Grundlagen der Reduktionskinetik

An der Phasengrenze Oxid-Gas erfolgt an der Oberfläche des Kristalls die eigentliche chemische Reaktion; sie umfaßt die Adsorption des reduzierenden Gases, den Ausbau des Sauerstoffs aus dem Oxidgitter, die Keimbildung und das Keimwachstum der Reaktionsprodukte Magnetit, Wüstit oder Eisen und schließlich die Desorption der oxidierten Gasmoleküle von der Festkörperoberfläche. Das weitere Anwachsen der Reaktionsprodukte erfolgt durch Festkörperreaktionen und Diffusionsvorgänge in den festen Phasen. Zu jedem Teilschritt solcher Reaktionsfolgen gehört ein Teilgleichgewicht. Als Triebkraft der Teilreaktionen kann die Abweichung von diesem Gleichgewicht angesehen werden. Ein Maß für die Triebkraft eines Diffusionsvorgangs der Molekülart i ist das auf dem Diffusionsweg x herrschende Gefälle des chemischen Potentials $d\mu_i/dx$, das mit einem Konzentrations- oder Partialdruckgefälle dc_i/dx bzw. dp_i/dx verbunden ist.

Adsorption Die Phasengrenzreaktion der Eisenoxide läuft in Teilschritten ab. Die Moleküle des reduzierenden Gases treffen zunächst auf die Festkörperoberfläche auf. Mit dem Oxid können aber nur die Moleküle reagieren, die nach diesem Stoßvorgang nicht sofort in den Gasraum reflektiert werden, da die Phasengrenzreaktion für ihren Ablauf eine gewisse Zeit braucht. Einige der Gasmoleküle verweilen nach ihrem Stoß einige Zeit an der Oberfläche, weil sie durch physikalische oder chemische Kräfte an der Oberfläche gebunden werden. Dieser Bindungsvorgang wird Adsorption genannt.
In dem Temperaturbereich, in dem die Reduktion mit meßbarer Geschwindigkeit abläuft, verweilen nur solche Moleküle für eine nennenswerte Zeit an der Oxidoberfläche, die durch chemische Kräfte gebunden sind. Die

neu hergestellten Bindungen zwischen den adsorbierten Molekülen oder Atomen und den Oberflächenbausteinen des Festkörpers können so fest sein, daß bei nachfolgender Desorption des Gases Gitteratome des Oxids unter Bildung einer Verbindung mit dem Gas in den Gasraum übertreten. So kann man sich den Ausbau von Sauerstoff aus einem Eisenoxid durch CO oder H_2 unter Bildung von CO_2 bzw. H_2O vorstellen. Die höchstmögliche Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Gas und Oxid ist durch die Zahl der Gasmoleküle begrenzt, die in der Zeiteinheit auf die Oberflächeneinheit auftreffen. Die Stoßzahl Z_i beträgt:

$$(1) \qquad Z_i = \frac{P_i}{RT} N_L \frac{\bar{u}_i}{4} \qquad /54/$$

Die mittlere Geschwindigkeit eines Gasmoleküls $\bar{u}$ beträgt:

$$(2) \qquad \bar{u}_i = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}}$$

Damit ergibt sich für die Stoßzahl:

$$(3) \qquad Z_i = \frac{P_i N_L}{\sqrt{2\pi RTM_i}}$$

Gleichung (3) ergibt z.B. für CO_2/CO-Gas bei 1273 K und 10^{-3} mbar ca.$1{,}5 \times 10^{17}$ Stöße pro cm^2 und Sec ; für Wasserstoff (H_2) bei 1273 K und 10^{2} mbar ca. 5×10^{22} Stöße pro cm^2 und Sec.

Phasengrenzreaktionen Phasengrenzreaktion der Eisenoxid-Reduktion bedeutet den Abbau von Sauerstoff aus dem Oxidgitter durch das chemisorbierte reduzierende Gas unter Bildung von CO_2 bzw. H_2O. Die Geschwindigkeit dieses Vorgangs hängt von den Oberflächenkonzentrationen an der reagierenden Phasengrenze ab.

Experimentell wird oberhalb 873 K festgestellt, daß die Geschwindigkeit des Sauerstoffabbaus proportional dem Gasdruck des CO bzw. des H_2 ist /54/. Für den Sauerstoffaustausch zwischen den Oxiden des Eisens und den CO_2/CO- bzw. H_2/H_2O-Gemischen wurde der Einfluß der Sauerstoffaktivität direkt/51/ und indirekt/30/ einwandfrei nachgewiesen. Die Aktivität des Sauerstoffs der Oxidphase a_o bestimmt die Reduktionsgeschwindigkeit u mit:

$$(4) \qquad u = f(P_{CO}, a_o)$$

Aus den bisherigen Untersuchungen ergibt sich, daß die wichtigste Stufe der Reduktion der Eisenoxide, die die Reduktionsgeschwindigkeit maßgeblich bestimmt, der Abbau des Sauerstoffs aus dem Wüstit(FeO) ist. Bei Messungen der Reduktion von Magnetitproben zu Wüstit, die ULRICH/30/ ausführte, war der Abbau des Sauerstoffs aus dem Wüstit der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt. Der Wüstit überzog den Magnetit mit einer mikroskopisch porenfreien Schicht. Das an dieser Schicht durch den Sauerstoffabbau freigesetzte Eisen diffundierte über Leerstellen durch den Wüstit hindurch zum Magnetit und wandelte ihn in Wüstit um (siehe Abb.11, S.16).

Keimbildung

Die Entstehung einer neuen Phase wird durch die Bildung von Keimen eingeleitet. Die theoretische Behandlung der Keimbildungsvorgänge geht auf die Arbeiten von GIBBS und THOMSON, sowie VOLMER et al. zurück/52/. Die erforderlichen Energiegrößen ergeben sich durch folgenden Gedankengang: Bei der Bildung einer neuen Phase, aus einer übersättigten Mutterphase, wird ein Energiebetrag der Größe $n_i \Delta\mu_i$ frei, wobei n_i die Zahl der Mole des Stoffes i im gebildeten Keim und $\Delta\mu_i$ der Unterschied der chemischen Potentiale des Stoffes in der Keimphase

und der Mutterphase ist. Zugleich muß eine neue Grenzfläche gebildet werden, wofür die Energie $\sigma_i F_k$ aufgewendet werden muß; mit σ_i ist die Grenzflächenspannung, mit F_k die Oberfläche des Keims bezeichnet. Die Änderung der GIBBS'schen freien Enthalpie bei Bildung des Keims ist also:

$$\Delta G_k = - n_i \Delta\mu_i + \sigma_i F_k \qquad (5)$$

Für einen kugelförmigen Tröpfchenkeim mit dem Radius r ergibt sich:

$$\Delta G_k = - \frac{4}{3} r^3 \pi \frac{\Delta\mu_i}{V_m} + 4\pi r^2 \sigma_i \qquad (6)$$

Da $\Delta\mu_i$ negativ, σ_i stets positiv ist, haben die beiden Summanden der rechten Seite der Gleichung (6) entgegengesetztes Vorzeichen.
Mit $4/3\pi\Delta\mu_i/V_m = a$, und $4\pi\sigma_i = b$ ergibt sich der in Abb.30 dargestellte Verlauf des Volumenanteils ar_i^3, des Grenzflächenanteils br_i^2 und der Keimbildungsarbeit ΔG_k in Abhängigkeit vom Keimradius.

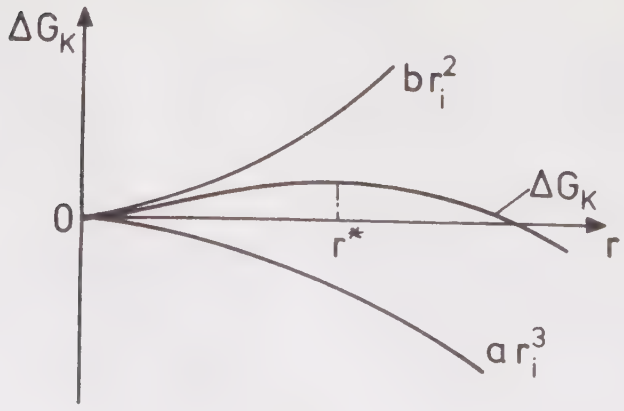


Abb.30

Die zur Bildung des Keims aufzuwendende Arbeit nimmt mit dem Keimradius zu und erreicht einen Höchstwert bei ΔG_k^*. Die zugehörige Keimgröße erhält man durch Differentiation der Gleichung (6) zu:

$$(7) \qquad r^* = \frac{2\sigma V_m}{\Delta \mu_i}$$

Durch Einsetzen von (7) in (6) ergibt sich:

$$(8) \qquad G_k^* = \frac{16}{3} \frac{\pi \sigma_i^3 V_m^2}{\Delta \mu_i^{*2}}$$

Tröpfchenkeime mit einem Radius größer als r_i^* wachsen weiter, da bei $r_i > r_i^*$ die Funktion $\partial G_k / \partial r_i$ und damit $\partial G_k / \partial n_i$ negativ ist.
Für die Wachstumsgeschwindigkeit J des Keims kann man schreiben:

$$(9) \quad J = C.e^{-(\Delta G_{sd}^* + \Delta G_k^*)/RT} \qquad /54/$$

C ist ein Faktor, der in der thermodynamischen Betrachtung unbestimmt bleibt und durch kinetische Überlegungen gefunden werden kann. ΔG_{sd}^* ist die freie Aktivierungsenthalpie für die Oberflächendiffusion.
Die Bildung der festen Reaktionsprodukte bei der Reduktion von Metalloxiden ist ein Vorgang, der den Ablauf der Keimbildung erfordert. Da sich jedoch Keime einer kristallisierten festen Phase bilden und zwar mit einer Oberfläche, die teils in Kontakt mit der Mutterphase und teils in Kontakt mit der Gasphase steht, müssen die oben genannten Beziehungen modifiziert werden.
In diesem Zusammenhang sind weitere Ausführungen bei BOGDANDY und ENGELL(Reduktion der Eisenerze/54/) zu finden.

III 2. Platzwechselmechanismen und Reduktionsvorgänge beim Fe_3O_4 und $Fe_{1-y}O$ in der Heizkamera

Das Verhalten der Eisenionen im Magnetitgitter wird von zwei Prozessen bestimmt: a) dem Elektronenaustausch zwischen Fe^{3+} und Fe^{2+}, b) der Eisenionendiffusion über Leerstellen im Fe_3O_4-Gitter. Bei dieser Betrachtung wird angenommen, daß der Diffusionskoeffizient des Sauerstoffs im Vergleich zu dem des Eisens vernachlässigt werden kann. In der Spinellstruktur kann man das Gegeneinanderdiffundieren der zwei- und dreiwertigen Kationen als den maßgebenden Diffusionsvorgang betrachten,während die Sauerstoffionen praktisch als unbeweglich anzusehen sind. SCHMALZRIED/3/ hat bei synthetischen Magnetiten, die mit radioaktivem Eisen dotiert wurden, die Diffusionskoeffizienten des Eisens gemessen. Er beobachtete einen Anstieg von D_{Fe} mit wachsendem CO_2/CO-Druck. Der Anstieg von D_{Fe} bei nicht stöchiometrischen Magnetiten mit zusätzlichen Oktaeder-Leerstellen weist auf einen Leerstellendiffusionsmechanismus hin.

Abb.31 zeigt die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten des Eisens vom CO_2/CO-Druck.

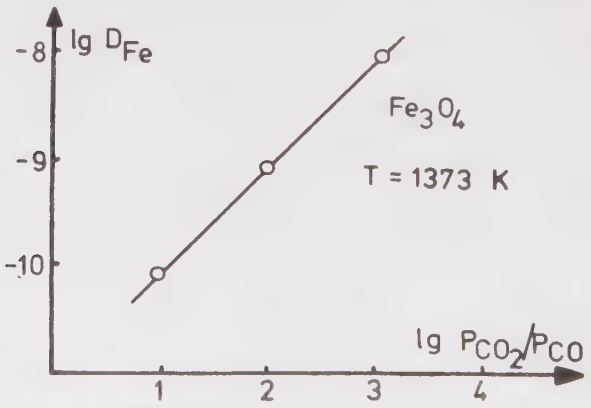


Abb.31 Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von Fe in Fe_3O_4 vom CO_2/CO-Druck nach SCHMALZRIED/3/.

In Kap.III (Seite 9) wurde erwähnt, daß das $Fe_{1-y}O$ auch im Gleichgewicht mit Eisen einen Überschuß an Sauerstoff enthält und die stöchiometrische Zusammensetzung Fe/O=1:1 nicht erreicht. Das $Fe_{1-y}O$ enthält also immer eine gewisse Anzahl von Leerstellen, die durch dreiwertige Eisenionen im Wüstitgitter elektrostatisch ausgeglichen werden(siehe Abb.44 ,S.82).
Die Eisenionen-Diffusion im $Fe_{1-y}O$-Gitter kann man sich, ähnlich wie beim Fe_3O_4-Gitter, über Leerstellen vorstellen.
Im Graphitofen spielen sich hauptsächlich folgende zwei Vorgänge ab: 1) Sauerstoffatome werden aus dem Kristall abgebaut, 2) freigesetzte Eisenionen diffundieren im Kristallgitter und besetzen hauptsächlich Oktaederlücken. Dadurch bildet sich neben dem Fe_3O_4 die FeO-Phase. Die Geschwindigkeit des Sauerstoffabbaus hängt von der Temperatur und vom Druck des reduzierenden Gases ab. Hier müssen zwei Fälle unterschieden werden: a) Graphitofen ohne Reduktionsgas, b) Graphitofen mit Reduktionsgas(CO_2/CO , H_2). Die Geschwindigkeit des Sauerstoffabbaus im ersten Fall(ohne Reduktionsgas) ist viel kleiner als im zweiten Fall(mit Reduktionsgas). Während die vollständige Reduktion des Fe_3O_4 zu FeO im Graphitofen(ohne Reduktionsgas) bei Temperaturen von ca. 1573 K und langer Heizdauer(ca.4 h) erfolgt, dauert die Reduktion des Fe_3O_4 zu FeO bei 1273 K und einem CO_2/CO-Druck von 10^{-3} mbar nur 60 Minuten. Die vollständige Reduktion des Fe_3O_4 zu FeO im Graphitofen ohne Reduktionsgas bei 1273 K ist nicht möglich. Die Reduktion wird durch Temperaturerhöhung (1573K) erreicht. Das zeigt deutlich, daß die Reduktions-Atmosphäre und damit die Geschwindigkeit des Sauerstoffabbaus im Graphitofen(ohne Reduktionsgas) temperaturabhängig ist.
Durch den langsamen bzw. (mit Reduktionsgas) schnelleren Sauerstoffabbau entstehen im Kristall freie Elektronen, die Fe^{3+} zu Fe^{2+} reduzieren. Die Entstehung der freien Elektronen kann man mit der großen Energie-

gewinnung der Sauerstoffionen bei hohen Temperaturen erklären. Die Sauerstoffionen geben beim Verlassen des Kristalls Elektronen ab.
Im folgenden wird die Reduktionskinetik $Fe_3O_4 \longrightarrow FeO$ im Graphitofen mit und ohne Reduktionsgas beschrieben.

Graphitofen

a) Ausgangsphase: $Fe_3O_4 \Longleftrightarrow Fe^{3+}(Fe^{3+},Fe^{2+})O_4$

b) Mögliche Teilreaktionen:

$C + O \longrightarrow CO$ Reaktion des Graphits mit dem Rest-Sauerstoff in der Heizkamera ($P_{ges.}=10^{-6}$ mbar).

$Fe^{3+}(Fe^{3+},Fe^{2+})O_4 + CO \longrightarrow CO_2 + Fe^{3+}(Fe^{3+},Fe^{2+})O_3 + 2e^-$

Beim Einlassen von CO_2/CO-Gas ist in der Heizkamera mehr CO vorhanden.

$2Fe^{3+} + 2e^- \longrightarrow 2Fe^{2+}$

c) Diffusion der freigesetzten und reduzierten Eisenionen im Fe_3O_4-Gitter. Besetzung weiterer Oktaederlücken:

$Fe^{3+},Fe^{2+} \xrightarrow{\text{Diffusion}} Fe^{2+}(okt.)$

d) Bezogen auf eine Fe_3O_4-Einheit gilt:

$Fe^{3+}(Fe^{3+},Fe^{2+})O_4 + CO \longrightarrow CO_2 + 3\ FeO$

e) Bezogen auf die Elementarzelle des Fe_3O_4 gilt:

$$8\left[Fe^{3+}(Fe^{3+},Fe^{2+})O_4\right] + 4CO \longrightarrow 4CO_2 + 4Fe_3O_4 + 12FeO$$

Zwischenstadium der Reduktion Fe_3O_4 zu FeO. Mengenverhältnis von Fe_3O_4/FeO ca. 1:1.

Abb.11 (Seite 16) zeigt schematisch die Reduktion des Fe_3O_4 mit CO-Gas.
Die Reduktion des Fe_3O_4 zu Eisen kann nur mit CO_2/CO- bzw. H_2-Gas vollzogen werden. Die im Graphitofen(ohne Reduktionsgas) bei hohen Temperaturen entstehende Reduktions-Atmosphäre reicht nicht aus den Magnetit-Kristall zu Eisen zu reduzieren. Die Reduktion verläuft nur bis zu FeO(siehe Kap.VI 4.,Seite 33).

Die Reduktions-Ergebnisse (Kap.VI und VII) zeigen, daß das Fe_3O_4-Gitter den langsamen Sauerstoffabbau(ohne Reduktionsgas) besser als den schnelleren Sauerstoffabbau(mit Reduktionsgas) verkraftet. Aufgrund der verschiedenen Gitterkonstanten von Fe_3O_4 und FeO*) entstehen an den Grenzbereichen beider Eisenoxid-Phasen Gitterspannungen, die zur Reflexverbreiterung führen.
Der Fe_3O_4/FeO-Mischkristall in Abb.21b(S.36) und der FeO-Kristall in Abb.22c(S.40) zeigen keine Reflexverbreiterung. Das deutet darauf hin, daß die Gitterspannungen bei der langsamen Reduktion durch Versetzungsmechanismen besser abgebaut werden können. Dagegen können Mosaik-Verbreiterungen bei schnellerer Reduktion mit CO_2/CO-Gas nicht vermieden werden(siehe Abb.24,S.46).

*) Fe_3O_4: a_o=8,41 Å ; FeO: $2a_o$=8,58 Å

In Abwesenheit von CO_2/CO-Gas in der Heizkamera dominiert die Eisenionendiffusion im Fe_3O_4-Gitter. Dieser Prozeß umfaßt den ganzen Kristall und führt zu einem ordentlichen Übergang von Fe_3O_4 zu FeO unter Beibehaltung der Einkristallstruktur. In der CO_2/CO-Atmosphäre überwiegt die direkte Festkörperreaktion Kristall-Gas. Die große Geschwindigkeit des Sauerstoffabbaus führt zu einem Mosaik-Kristall. Ein Maß für den schlechter werdenden Einkristall während der Reduktion mit CO_2/CO-Gas ist die starke Reflexverbreiterung in Abb.27(Seite 48).

Der Einlaß von Wasserstoff(H_2) in die Heizkamera sollte dem des CO_2/CO-Gasgemisches entsprechen und im gleichen Sinne eine Reduktion des Fe_3O_4-Kristalls zu FeO bzw. zu Eisen herbeiführen. Die Tatsache, daß eine plötzliche Reduktion von Fe_3O_4 zu Eisen beobachtet wird(Kap.VII, Abb.28,S.50), liegt wahrscheinlich darin, daß der Wasserstoff nicht nur den Sauerstoff an der Kristalloberfläche zu H_2O binden kann, sondern auch leicht im Fe_3O_4-Gitter diffundieren kann und eine schnelle Reduktion des Fe_3O_4-Kristalls bewirkt.

Wegen der großen Reduktionsgeschwindigkeit konnte die FeO-Phase bei der Reduktion des Fe_3O_4 mit Wasserstoff nicht beobachtet werden.

Bei der Durchführung der Reduktionsversuche wurde in vorliegender Arbeit mit reinem Wasserstoff gearbeitet. Aus diesem Grund können die erzielten Reduktions-Ergebnisse nicht direkt mit früheren Reduktions-Ergebnissen verglichen werden, die mit H_2O/H_2-Gasgemischen erzielt wurden/30//61/.

III 3. Entmischungsvorgang im Platinofen

Im Platiofen(ohne Reduktionsgas) wird aus dem Fe_3O_4-Kristall kein Sauerstoff abgebaut. Die Bildung der FeO-Phase ist auf die Eisenionendiffusion im Fe_3O_4-Gitter zurückzuführen. Gleichzeitig mit der Bildung der Wüstit-Phase wandelt sich der Rest-Kristall — über Keimbildung— in α-Fe_2O_3 um. Im Endstadium dieser Entmischung von Fe_3O_4 zu FeO und α-Fe_2O_3 sind auf den Röntgen-Aufnahmen nur die zwei Eisenoxid-Phasen (FeO , α-Fe_2O_3) zu sehen.
Das Mengenverhältnis FeO/ α-Fe_2O_3 ist ca. 1:2(siehe Abb.23,Seite 44). Die Entmischung des Fe_3O_4-Einkristalls in FeO und α-Fe_2O_3 im Platinofen dauert bei 1473 K fünf Stunden(5 h).

Platinofen

a) Ausgangsphase: $Fe_3O_4 \Longleftrightarrow Fe^{3+}(Fe^{3+},Fe^{2+})O_4$

b) $Fe^{3+} \xrightarrow{\text{Reduktion}} Fe^{2+} \xrightarrow{\text{Diffusion}} Fe^{2+}(\text{okt.})$

Diffusion der Eisenionen bei hohen Temperaturen und Besetzung von zusätzlichen Oktaederlücken im Spinellgitter und dadurch Bildung von FeO.
Die Reduktion des dreiwertigen Eisenions wird durch die Zufuhr thermischer Energie oder durch Elektronenaustausch zwischen Fe^{3+} und Fe^{2+} erreicht.

c) Mit der Bildung der Wüstit-Phase durch Eisenionen-Diffusion entspricht der Rest-Kristall der Zusammensetzung des Fe_2O_3 und wandelt sich in α-Fe_2O_3 um.

d) Bezogen auf eine Fe_3O_4-Einheit gilt:

$$Fe^{3+}(Fe^{3+},Fe^{2+})O_4 \longrightarrow FeO + \alpha\text{-}Fe_2O_3$$

Eine Reduktion des ganzen Kristalls zu FeO, wie im Graphitofen, kann durch Temperatur- und Heizdauer-Erhöhung nicht vollzogen werden. Erst durch Einlaß von CO_2/CO-Gas kann der Kristall reduziert werden.

Vergleicht man die Ergebnisse, die beim erhitzten Fe_3O_4 im Graphitofen und im Platinofen erzielt wurden, so wird die reduzierende Wirkung des Graphitofens auf die Fe_3O_4-Kristallprobe offensichtlich.

Diese reduzierende Wirkung der Heizkamera hängt wesentlich vom untersuchten System ab. Die Hochtemperatur-Behandlung anderer Kristalle(Mg-Al-Spinell, Olivin, Pyroxen) zeigte, daß die Kristallproben über lange Zeit bei hohen Temperaturen in stabilem Zustand gehalten werden können.

VIII 4. Festkörperreaktionen erster und zweiter Ordnung

Unter dem Begriff Festkörperreaktion sollen solche Reaktionen verstanden werden, bei denen mindestens eine feste Phase am Reaktionsgeschehen beteiligt ist.
Im weitesten Sinne gehören auch Umwandlungsvorgänge dazu, bei denen kein zusätzlicher Reaktionspartner beteiligt ist. Solche Reaktionen werden als Festkörperreaktionen 1.Ordnung bezeichnet/62/.
Im engeren Sinne werden Reaktionen zwischen einem Kristall und einem Gas, einer Flüssigkeit oder einer zweiten festen Phase als eigentliche Festkörperreaktionen bezeichnet(Reaktionen zweiter oder höherer Ordnung).
In Kap.VI und VII wurden die drei folgende Fälle diskutiert:

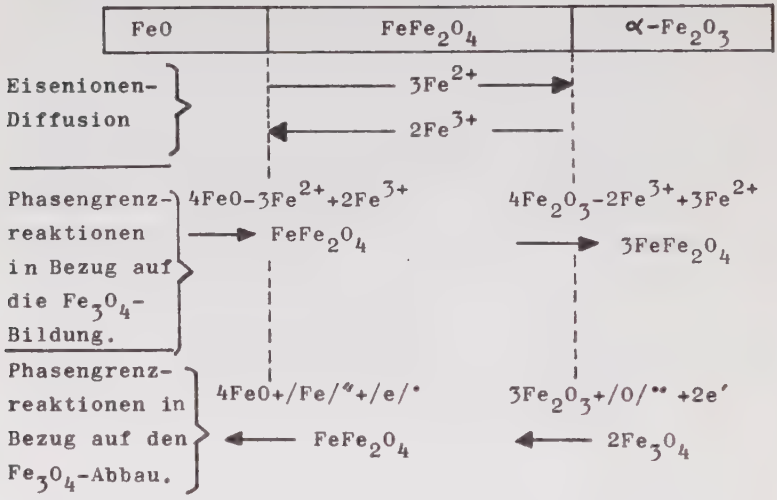
a) Fe_3O_4 im Platinofen ohne Gas

b) Fe_3O_4 im Graphitofen ohne Gas

c) Fe_3O_4 im Graphitofen mit Gas(O_2,CO_2/CO,H_2)

Definitionsgemäß liegt in allen drei Fällen eine Festkörperreaktion vor. Außer c) kann auch b) als eine Festkörperreaktion 2.Ordnung betrachtet werden.
Im Fall b) erfährt der Mischkristall (Fe_3O_4/FeO) bei 1273 K mit zunehmender Heizdauer keine Verschiebung zugunsten des FeO. Es ist möglich, daß in diesem Fall ein Gleichgewicht zwischen Fe_3O_4 und FeO vorliegt.
Die thermodynamische Behandlung von Festkörperreaktionen,deren Ziel die Berechnung von Gleichgewichten ist, läßt sich oft nicht durchführen, weil sich bei echten Festkörperreaktionen häufig kein Gleichgewichtszustand einstellt. Die Reaktionen laufen meistens vollständig ab, wie im Fall c) gezeigt wurde.
Aus dem Betrag der negativen freien Bildungsenthalpie einer Reaktion kann nicht auf die Reaktionsgeschwindigkeit geschlossen werden. Phasengrenzreaktionen und Diffusionsvorgänge sind viel bedeutungsvoller als die

Affinität der Reaktionspartner.
Folgendes Schema zum Mechanismus der Spinellbildung nach HAUFFE/7/ kann ohne weiteres am System /FeO/Fe_3O_4/ α-Fe_2O_3/ angewandt werden:



/Fe/'' : Eisenionen-Leerstelle im FeO

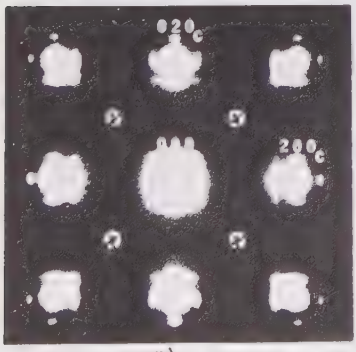
/O/$^{\cdot\cdot}$: Sauerstoff-Leerstelle im Fe_2O_3

/e/$^{\cdot}$: Elektronen-Defektstelle

e' : Freies Elektron

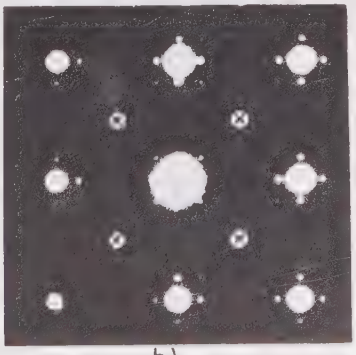
IX Überstrukturen und diffuse Struung beim $Fe_3O_4 \longrightarrow FeO$ Übergang

ANDERSSON und SLETNES/11/ untersuchten FeO-Proben, die durch Oxidation von Eisen bei 1273 K und einem CO_2/CO-Druck von 1 bar hergestellt wurden, mit Elektronenbeugungs- und Elektronenmikroskopischen-Methoden(FeO-Zusammensetzung: $Fe_{0,94}O$ - $Fe_{0,88}O$). Die Kombination von Elektronenbeugung und Elektronenmikroskopie(Dunkelfeldtechnik) erlaubte den direkten Vergleich der Beugungsaufnahmen mit den elektronenmikroskopischen Bildern.Sie beobachteten bei FeO-Proben mit der Zusammensetzung von $Fe_{0,94}O$ eine Überstruktur P'die sich bei sauerstoffreichen FeO-Proben($Fe_{0,89}O$) zu einer geordneten Überstruktur P'' entwickelte.
Abb.32a zeigt die Elektronenbeugungs-Aufnahme einer FeO-Probe($Fe_{0,94}O$) und Abb.32b zeigt die Aufnahme der selben Probe nach einer Temperaturbehandlung bei 573 K 20 Minuten lang.
Abb.32c und 32d zeigen die elektronenmikroskopischen Bilder der FeO-Probe nach der Temperaturbehandlung.



a)

Abb.32a Elektronenbeugungs-Aufnahme einer FeO-Probe mit der Zusammensetzung $Fe_{0,93}O$ (nach ANDERSSON und SLETNES /11/).



b)

Abb.32b Elektronenbeugungs-Aufnahme der selben FeO-Probe(Abb.32a) nach einer Temperaturbehandlung bei 573 K(20 min). ×: Fe_3O_4

c) d)

Abb.32c und 32d Elektronenmikroskopische Aufnahmen der FeO-Probe nach der Temperaturbehandlung(nach ANDERSSON und SLETNES /11/ Dunkelfeldtechnik).

Nach der Temperaturbehandlung der $Fe_{0,94}O$-Probe bei 573 K (20 min) werden die Satelliten-Reflexe, die in Abb.32a (vor der Temperaturbehandlung) eine elliptische Form zeigen, scharf(Abb.32b). Die mikroskopischen Bilder, die mit Überstruktur-Reflexen aufgenommen wurden (Abb.32c und 32d), zeigen eine Entmischung in {100}-Ebenen, bestehend aus einem dreidimensionalen Netz mit einer Lamellengröße von ca. 400 Å (Abb.32d). Ein Vergleich der Satellit-Intensitäten zeigte, daß eine tetragonale oder orthorhombische Symmetrie der Überstruktur P' vorliegt/11/. Der Abstand der Satelliten-Reflexe vom Hauptreflex entspricht einer Gitterperiodizität von $2,6a_o$, wobei a_o die Gitterkonstante der Wüstit-Phase bedeutet(NaCl-Typ; a_o=4,29 Å).
Die durch Oxidation des Eisens hergestellten FeO-Proben sind nicht frei von Fe_3O_4. Die Fe_3O_4-Reflexe(Abb.32b, Pfeil) sind auch von schwachen Satelliten umgeben, die durch Mehrfach-Streuung entstehen.

Sauerstoffreiche FeO-Proben mit einer Zusammensetzung von $Fe_{0,89}O$ zeigen eine geordnete Überstruktur P''. Nach einer kurzen Temperaturbehandlung der $Fe_{0,89}O$-Probe(30 min) bei 498 K wird die Überstruktur P' in die Überstruktur P'' transformiert.
Abb.33 zeigt die Elektronenbeugungs-Aufnahme der $Fe_{0,89}O$-Probe mit der Überstruktur P''.

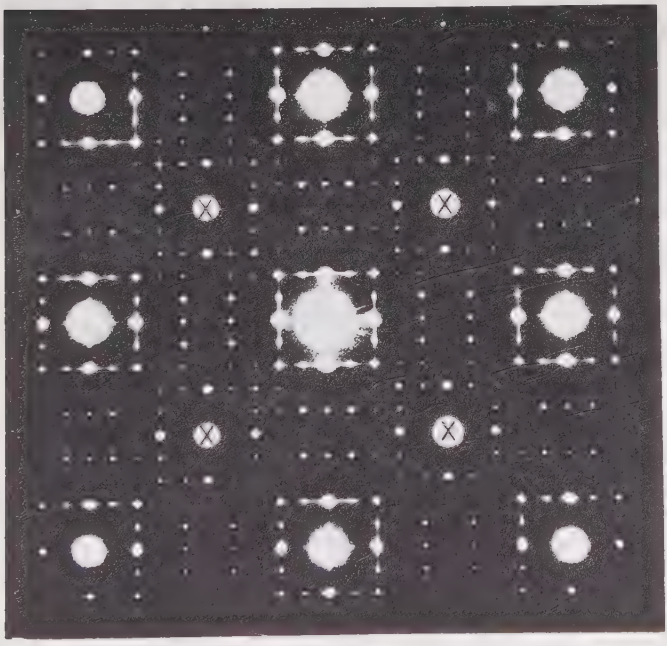


Abb.33 Elektronenbeugungs-Aufnahme einer FeO-Probe(Zusammensetzung: $Fe_{0,89}O$). Die Überstruktur P'' erschien nach einer 30 minutigen Temperaturbehandlung der FeO-Probe bei 498 K (nach ANDERSSON und SLETNES /11/). X : Fe_3O_4

Die Überstruktur P'' zeigt eine unvollkommene doppelte Periodizität von $5a_o$ (Abb.33). Die schwachen Satelliten um die Magnetit-Reflexe sowie einige schwache "Streaks" bei Position $\delta/2$ (δ : Abstand Hauptreflex-Satellit) sind auf die Mehrfach-Streuung zurückzuführen. Die meisten diffusen "Streaks" die an den Kanten zu sehen sind(siehe Kreise,Abb.33), werden mit Gitterdefekten erklärt/11/.

Abb.34 zeigt eine elektronenmikroskopische Aufnahme mit großer Auflösung, die mit Überstruktur-Reflexen aufgenommen wurde. Im Bild sind die Gitterfehler als schwarze Bereiche zu erkennen, die die Lamellen unterbrechen. Aus der Aufnahme kann eine Lamellen-Dicke von etwa 20 Å entnommen werden.

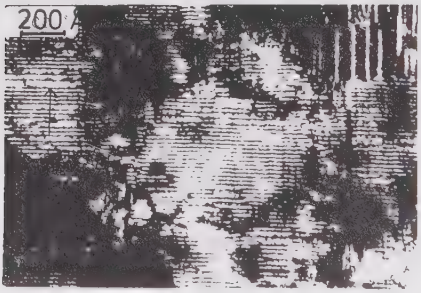


Abb.34 Elektronenmikroskopische Aufnahme der Überstruktur P'' mit großer Auflösung (Dunkelfeldtechnik). Gitterdefekte sind als schwarze Bereiche zu erkennen (nach ANDERSSON und SLETNES/11/).

Der Vergleich zwischen einer großen Anzahl von elektronenmikroskopischen Aufnahmen und den Elektronenbeugungs-Aufnahmen führt zu einer A-zentrierten Elementarzelle mit orthorhombischer Symmetrie.

Die Röntgen-Untersuchungen von magnetitfreien FeO-Einkristallen, die durch die Reduktion des Fe_3O_4 im Graphitofen hergestellt wurden(Kap.VI 4.,S.33), zeigen, daß keine meßbare Abweichung der FeO-Struktur von der Struktur des NaCl-Typs vorliegt(Kap.X; Strukturverfeinerung von FeO). Es wird kein neuer Satz von Reflexen beobachtet, der auf eine Überstruktur hindeuten würde. Die von ANDERSSON und SLETNES/11/ beschriebene Überstruktur P'wird nur bei Fe_3O_4/FeO-Mischkristallen beobachtet.
Abb.35a und 35b zeigen die Noromosic-Röntgenaufnahmen eines Kristalls in der [100]- und [110]-Richtung.
Der Fe_3O_4-Einkristall wurde im Graphitofen etwa zur Hälfte zu FeO reduziert.

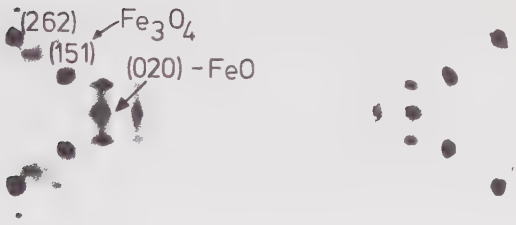


Abb.35a Noromosic-Röntgenaufnahme eines zur Hälfte zu FeO reduzierten Magnetit-Kristalls.
T=298 K. Mo-$K_{\alpha 1}$-Strahlung. [100]-Richtung.
Meßzeit: 15 h.
Der Kristall besteht aus etwa 50% FeO und 50% Fe_3O_4. Zusammensetzung: $Fe_{0,92}O$.

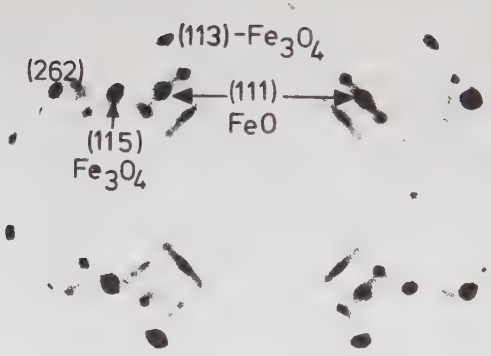


Abb.35b Noromosic-Röntgenaufnahme der selben Kristallprobe(Abb.35a) bei 298 K.
Mo-K_{α_1}-Strahlung.[110]-Richtung.
Meßzeit: 15 h.

Auf beiden Röntgenaufnahmen kann man relativ scharfe Satelliten-Reflexe sehen, die den (020)-FeO-Reflex (Abb.35a) und den (111)-FeO-Reflex(Abb.35b) umgeben. Die Frage,ob die Satelliten zu den (020)- bzw. (111)-FeO-Reflexen oder zu den entsprechenden (040)- bzw. (222)-Fe_3O_4-Reflexen gehören, kann aus Abb.35 nicht eindeutig beantwortet werden, weil die Reflexpaare (020)-FeO und (040)-Fe_3O_4 bzw. (111)-FeO und (222)-Fe_3O_4 mit Molybdän-Röntgenstrahlung nicht getrennt werden können. Der benachbarte Magnetitreflex (151) in Abb.35a besitzt jedenfalls keine Satelliten.
Um die Frage zu beantworten, wurde das Reflexpaar (040)-Fe_3O_4 und (020)-FeO mit Chrom-Röntgenstrahlung gemessen. Die Trennung der beiden Reflexe ist in Abb.36 klar zu erkennen.

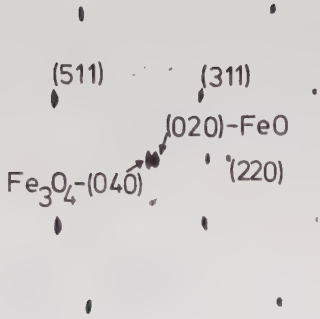


Abb.36 Noromosic-Röntgenaufnahme bei 298 K. Cr-K_{α_1}-Strahlung. [100]-Richtung. Meßzeit: 150 h.

Für die eindeutige Beantwortung der Frage über die Zugehörigkeit der Satelliten sind die Überstruktur-Reflexe um das Hauptreflexpaar zu schwach und zu unscharf(Abb.36). Das ist auf das wesentlich kleinere Eindringungsvermögen der Chrom-Röntgenstrahlung im Kristall zurückzuführen. Eine genaue Messung des Satellitenabstandes in Abb.36 zeigt jedoch, daß der Schwerpunkt des Satellitenabstandes mit dem (020)-FeO-Reflex zusammenfällt.
Wie Abb.37 zeigt, bildet sich um den (020)-FeO-Reflex ein quadratisches Rechteck aus diffusen Linien.
Die Satelliten-Reflexe sitzen auf den Ecken des Rechtecks und im Mittelpunkt der diffusen Linien(Abb.37).

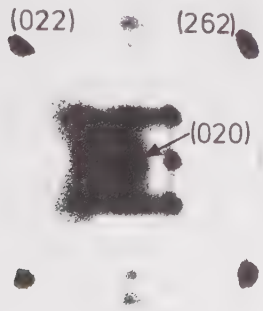


Abb.37 Noromosic-Aufnahme bei 298 K. Mo-K_{α_1}-Strahlung. [100]-Richtung. Meßzeit: 15 h.

Fe_3O_4/FeO: 1:1.

Bei weiterer Reduktion des Kristalls zu FeO werden die Satelliten-Reflexe unscharf, bis sie bei reinen (magnetitfreien) FeO-Kristallen, verschwinden.
Abb.38 zeigt die Röntgenaufnahme eines Kristalls, der aus etwa 80% FeO und 20% Fe_3O_4 besteht.

Die schwachen Pulverringe kommen vom Klebmittel Zement.

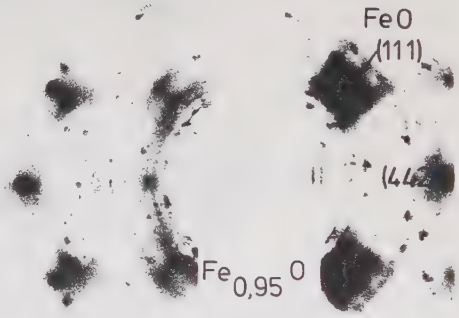


Abb.38 Noromosic-Röntgenaufnahme bei 298 K. Mo-K_{α_1}-Strahlung. [110]-Richtung. Meßzeit:20 h. Ein Fe_3O_4-Einkristall wurde im Graphitofen zu etwa 80% zu FeO reduziert.

Die bei anreduzierten Fe_3O_4-Einkristallen beobachtete Überstruktur bezieht sich auf die FeO-Phase, da keine Satelliten-Reflexe um die Fe_3O_4-Reflexe beobachtet werden. Bei FeO-Kristallen mit der Zusammensetzung $Fe_{0,92}O$ (8% Eisenleerstellen) ergibt der Abstand Hauptreflex(FeO)-Satellit eine Gitterperiodizität von $2,59.a_0$ (Abb.35a,S.71, a_0=4,30 Å Gitterkonstante von FeO).
Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem von ANDERSSON/11/ bestimmten Wert von $2,60.a_0$ (Abb.32b,S.67, Zusammensetzung $Fe_{0,93}O$).
Die Überstruktur-Reflexe verschwinden beim erneuten Aufheizen des Kristalls und treten überhaupt nicht auf, wenn der erhitzte Fe_3O_4-Kristall langsam abgekühlt wird (z.B. 100 K pro Stunde). Dieses Verhalten zeigt, daß die Überstruktur eine metastabile Phase darstellt, die beim rasch abgekühlten Fe_3O_4/FeO-Mischkristall eingefroren wird. Sowohl die Röntgenuntersuchungen als auch die

Elektronenbeugungs-Untersuchung von ANDERSSON/11/ zeigen, daß die Überstruktur nur in Anwesenheit des Fe_3O_4 zu sehen ist. Das zeigt, daß die Erscheinung der Überstruktur auf einen gekoppelten Vorgang der beiden Eisenoxid-Phasen Fe_3O_4 und FeO zurückzuführen ist. Das diffuse Balkensystem um den (020)-FeO-Reflex in Abb.37 (S.73) deutet auf Antiphase-Domänen hin, die durch einen Entmischungsvorgang des nichtstöchiometrischen FeO entstehen. Die bei sauerstoffreichen FeO-Proben(10% Eisenleerstellen) gut ausgebildete Überstruktur P", die in früheren Untersuchungen mit Leerstellen-"Cluster" und Eisenbesetzung von Tetraederplätzen erklärt wurde/10//11//63/, kann auch mit einer Ordnung von Leerstellen beim nichtstöchiometrischen Fe_3O_4 verstanden werden.
Dafür spricht die Strukturverfeinerung eines magnetitfreien FeO-Einkristalls mit 4,5% Eisenleerstellen, bei dem keine Tetraederplatz-Besetzung von Eisenionen festgestellt wurde. Das nicht Erscheinen der Überstruktur-Reflexe bei langsamer Abkühlung des Kristalls kann mit einer Rekristallisation des Fe_3O_4 verstanden werden. Es wurde ein Anstieg der Intensität der Fe_3O_4-Reflexe bei langsamer Abkühlung beobachtet, was auf eine Rekristallisation hindeutet.
Die Überstruktur P'' (Abb.33,S.69) mit 5-facher Überperiode (10% Eisenleerstellen) wurde in vorliegender Arbeit nicht beobachtet, weil bei der Reduktion des Fe_3O_4 zu FeO eine Eisenleerstellen-Konzentration von 8% nicht überschritten wird.
YAMAMOTO/63/ errechnete bei der Verfeinerung der Überstruktur P'' ($Fe_{0,90}O$) einen R-Faktor von 11% für die Gesamtstruktur und eine Tetraederplatz-Besetzung mit Eisenionen von 6%.
Das nächste Kapitel X zeigt die Ergebnisse einer Strukturverfeinerung des FeO-Kristalls mit der Zusammensetzung $Fe_{0,955}O$.

Die Messung der diffusen Streuung wurde mit Eisen- und Chrom-Röntgenstrahlung durchgeführt. Neben der Forderung einer streng monochromatischen Röntgenstrahlung und der Ausschaltung der Luftstreuung, mußte beim Fe_3O_4 auch die Eisenfluoreszenz ausgeschaltet werden. Das wurde mit der Chrom-Röntgenstrahlung erreicht.
Bei einer früheren Untersuchung von natürlichen Mg-Al-Spinellen bei hohen Temperaturen(Graphitofen)/20/ wurde eine diffuse Streuung beobachtet, die mit der Erzeugung von irreversiblen Fehlstellen aufgrund eines $Mg^{2+} \rightleftharpoons Al^{3+}$ Platzwechselmechanismus erklärt werden konnte.
Abb.39a und 39b zeigen die Noromosic-Röntgenaufnahmen des Mg-Al-Spinells bei 298 K und 1773 K.
Die diffuse Streuung, die auf der Hochtemperatur-Aufnahme im Kleinwinkelbereich zu sehen ist, ist auf Gitterdefekte im Spinellgitter zurückzuführen/24/.

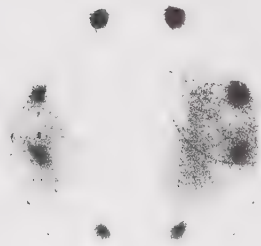


Abb.39a Noromosic-Röntgenaufnahme eines natürlichen Mg-Al-Spinells bei 298 K. Cu-K_{α_1}-Strahlung. [100]-Richtung. Meßzeit: 5 h.

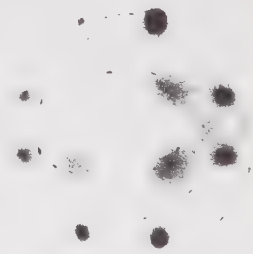


Abb.39b Noromosic-Aufnahme bei 1773 K. Cu-K_{α_1}-Strahlung. [100]-Richtung. Meßzeit:5 h.

Im Gegensatz zum Mg-Al-Spinell konnte beim Fe_3O_4 bei hohen Temperaturen keine diffuse Streuung gesehen werden, weil der Fe_3O_4-Kristall oberhalb 1273 K im Graphitofen zu FeO reduziert wird(siehe Kap.VI 4.,S.33). Röntgenmessungen unterhalb 1273 K(z.B. 1173 K) zeigen keine diffuse Streuung, die auf mögliche Gitterdefekte im Fe_3O_4-Kristall hindeuten würden.
Eine relativ schwache diffuse Streuung wird beim anreduzierten Fe_3O_4-Kristall bei Raumtemperatur beobachtet. Abb.40 zeigt die Röntgenaufnahme eines natürlichen Fe_3O_4-Kristalls bei 298 K. Der Kristall wurde bei 1473 K eine Stunde lang erhitzt und rasch abgekühlt. Die Abkühlung erfolgt durch Ausschaltung des Heizstroms für den Graphitofen, wobei der Kristall in etwa einer Minute Raumtemperatur erreicht. Nach der Temperaturbehandlung besteht der Kristall aus etwa 50% Fe_3O_4 und 50% FeO.

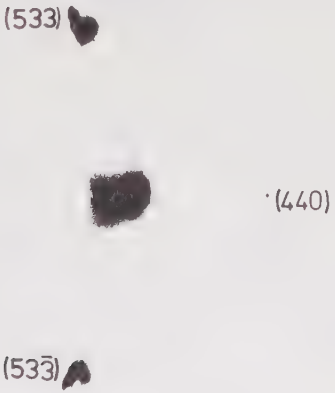


Abb.40 Noromosic-Röntgenaufnahme bei 298 K. Cr-K_{α_1}-Strahlung. [110]-Richtung. Meßzeit: 100 h.
Der Fe_3O_4-Kristall wurde im Graphitofen bei 1473 K eine Stunde lang erhitzt und rasch abgekühlt(Fe_3O_4/FeO ca.1:1).

Die diffuse Streuung, die in Abb.40 zwischen den (533)- und (53$\bar{3}$)-Magnetitreflexen zu sehen ist, ist auf Gitterfehler zurückzuführen, die bei der Reduktion des Fe_3O_4 zu FeO entstehen. Ein Platzwechselmechanismus von $Fe^{3+} \rightleftharpoons Fe^{2+}$ aufgrund eines Elektronenaustausches trägt zur diffusen Streuung kaum bei.
In Abb.40 sind auch zwei diffuse Linien deutlich zu erkennen, die die (533)- und (53$\bar{3}$)-Fe_3O_4-Reflexe mit dem Ort des (440)-Magnetitreflexes verbinden.
Dieses "Streak"-System deutet auf Störungsfelder der Fe_3O_4/FeO-Grenzbereiche hin. Der (440)-Fe_3O_4-Reflex erscheint nicht auf der Noromosic-Röntgenaufnahme, weil die reziproke (440)-Ebene die Ewaldkugel nicht schneidet.
Abb.41 zeigt die Weissenberg-Aufnahme des selben Kristalls(Abb.40) mit Eisen-Röntgenstrahlung.

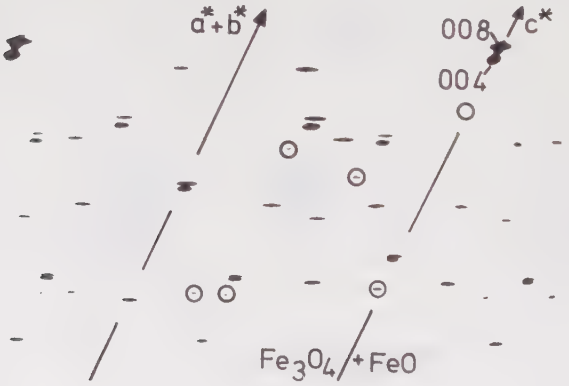


Abb.41 Weissenberg-Aufnahme bei 298 K.
Fe-Kα_1-Strahlung. [110]-Richtung.
Meßzeit: 250 h.
Der Fe_3O_4-Kristall wurde im Graphitofen bei 1473 K eine Stunde lang erhitzt und rasch abgekühlt(Fe_3O_4/FeO ca.1:1).

Sowohl die Reflexe der Magnetit-Phase als auch die der Wüstit-Phase zeigen in Abb.41 eine Verbreiterung, die auf Gitterspannungen im Kristallgitter hindeutet. Die in Kreisen eingeschlossenen schwachen Reflexe gehören zu der Überstruktur P', die am Anfang dieses Kapitels beschrieben wurde.
Abb.42 zeigt die (008)-Fe_3O_4- und (004)-FeO-Reflexe aus Abb.41 in einer 10-fachen Vergrößerung.

Abb.42 (008)-Fe_3O_4- und (004)-FeO-Reflexe (10-fache Vergrößerung).

In Abb.42 kann man deutlich eine diffuse Linie sehen, die den (008)-Magnetitreflex durchquert und sich bis zum (004)-Wüstitreflex erstreckt. Diese diffuse Streuung, die bei sehr langbelichteten Röntgenaufnahmen beobachtet wird, deutet ebenfalls auf Gitterdefekte hin, die beim $Fe_3O_4 \longrightarrow$ FeO Übergang entstehen.

X Der Wüstit($Fe_{1-y}O$)

1. Allgemeine Betrachtung der $Fe_{1-y}O$-Phase bezüglich ihrer Stöchiometrie.

In der Molekülformel des Wüstits($Fe_{1-y}O$) kennzeichnet der Buchstabe y den Anteil der unbesetzten Eisenionengitterpunkte, bezogen auf die vorhandene Anzahl von Eisengitterplätzen. Im $Fe_{1-y}O$-Gitter liegt ein dem Eisen-Unterschuß äquivalenter Anteil von dreiwertigen Eisenionen vor. Die positiven Überschußladungen der Eisenionen können sich aufgrund von Umladung zwischen zwei- und dreiwertigen Ionen durch das Gitter bewegen. Diese beweglichen Ladungen werden Defektelektronen genannt und sind die Ladungsträger der elektrischen Leitfähigkeit des Wüstits. Die Eisenionen-Leerstellen ermöglichen dagegen eine Bewegung der Eisenionen durch das Gitter. Der Platzwechsel einer Leerstelle mit benachbarten Eisenionen und ihrer Wanderung durch den Wüstitkristall entspricht einer Wanderung eines Eisenions in entgegengesetzter Richtung durch den Kristall. Bezeichnet man mit J den Eisenionenstrom(z.B. in $Mol.cm^{-2}.sec^{-1}$), so gilt:

$$(10) \qquad J_{/Fe/''} = - J_{Fe^{2+}}$$

Zwischen den Selbstdiffusionskoeffizienten des Eisenions $D^{*}_{Fe^{2+}}$ und dem Diffusionskoeffizienten der Leerstellen $D_{/Fe/''}$ besteht die von WAGNER/48//49/ angegebene Beziehung:

$$(11) \qquad y\ D_{/Fe/''} = (1-y)\ D^{*}_{Fe^{2+}}$$

Innerhalb seines Homogenitätsbereiches verändert sich die Zusammensetzung des Wüstits mit der Eisenaktivität und mit dem Sauerstoffpartialdruck der Gasphase, mit der das Oxid im Gleichgewicht steht. Abb.43 zeigt das Phasengebiet des Wüstits. Die eingezeichneten Phasen-

grenzen entsprechen den Ergebnissen, die mit einem elektrochemischen Verfahren gewonnen wurden(nach ENGELL /50/) sowie den von DARKEN und GURRY/8/ ermittelten Gleichgewichten.

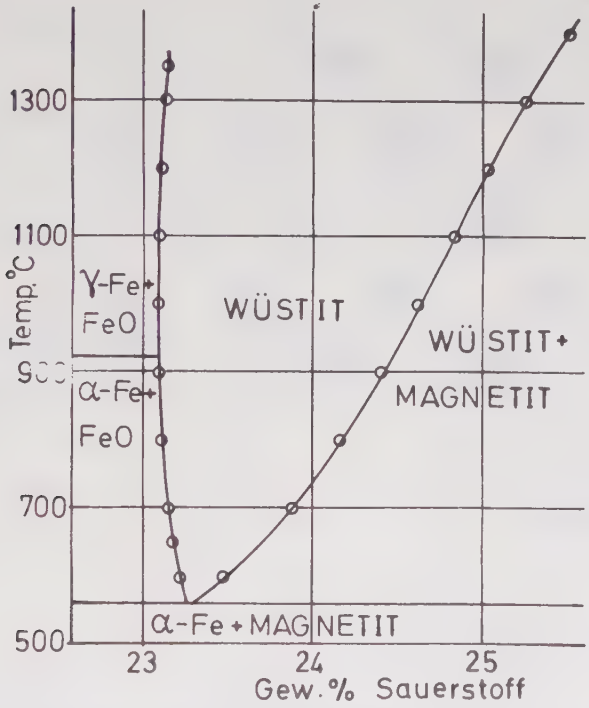


Abb.43 Stabilitätsbereich von $Fe_{1-y}O$ nach L.S.DARKEN und R.W.GURRY/8/

Abb.44 zeigt die (001)-Ebene von $Fe_{1-y}O$. Die Eisenionen-Leerstelle bedeutet das Vorhandensein von zwei Defektelektronen. Sie werden durch zwei in die Struktur eingebauten dreiwertigen Eisenionen ausgeglichen.

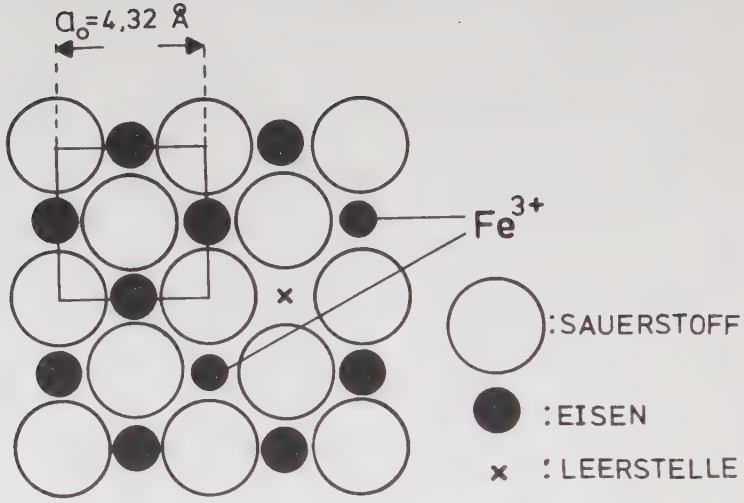
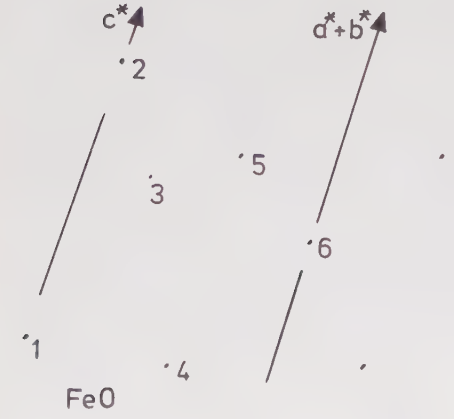


Abb.44 (001)-Ebene von $Fe_{1-y}O$

X 2. Der $Fe_{1-y}O$-Einkristall

Bei einer Reihe von Untersuchungen über das $Fe_{1-y}O$/9//10/ /11/, handelt es sich um Pulveruntersuchungen. Wie schon erwähnt wurde (Kap.III,Seite 8), deuten die Neutronenbeugungsversuche von ROTH/9/ auf Bereiche des Gitters hin, in denen eine Überstruktur aus Eisenionen-Leerstellen und Eisenionen auf Zwischengitterplätzen auftritt und die einen spinellähnlichen Bau haben soll. KOCH und KOHEN/10/ untersuchten FeO-Pulver und polykristallines Material. Sie fanden ähnlich wie ROTH, Eisenionen auf Zwischengitterplätzen. Die Wahrscheinlichkeit, daß das untersuchte Material eine Mischung aus $Fe_{1-y}O$ und Fe_3O_4 darstellte, kann aufgrund des Herstel-

lungs-Verfahrens nicht ausgeschlossen werden(das $Fe_{1-y}O$ wurde durch Oxidation von Eisen gewonnen). Diese Unsicherheit machte eine genaue Untersuchung des $Fe_{1-y}O$-Einkristalls in vorliegender Arbeit notwendig. Das Fe_3O_4 konnte, wie in Kap.VI(Seite 33)ausgeführt wurde, zu $Fe_{1-y}O$ reduziert werden ohne die Einkristallstruktur zu zerstören. Dadurch war die Möglichkeit gegeben das $Fe_{1-y}O$ in Koexistenz mit Fe_3O_4 während des Reduktionsprozesses und als Endprodukt in Form eines $Fe_{1-y}O$-Einkristalls zu untersuchen. Nach vollständigem Ablauf der $Fe_3O_4 \longrightarrow FeO$ Umwandlung liegt ein FeO-Einkristall vor. Abb.45 zeigt die Weissenberg-Aufnahme eines $Fe_{1-y}O$-Einkristalls,auf der nur Reflexe der FeO-Phase zu sehen sind.



$Fe_{1-y}O$	
Nr.	(hkl)
1.	(002)
2.	(004)
3.	(113)
4.	(111)
5.	(222)
6.	(220)

Abb.45 Weissenberg-Aufnahme vom $Fe_{1-y}O$-Einkristall. 0-Schicht. Fe-$K\alpha_1$-Strahlung. Drehachse [1$\bar{1}$0]. Belichtungszeit: 100 h.

X 3. Die Gitterkonstanten von $Fe_{1-y}O$ in Abhängigkeit von y.

Die Zusammensetzung des $Fe_{1-y}O$ ändert sich im Laufe des Reduktionsprozesses $Fe_3O_4 \longrightarrow FeO$ in der Heizkamera. Diese Änderung der Zusammensetzung zeigte sich in einer Änderung der Gitterkonstanten. Abb.46 zeigt die Abhängigkeit der Gitterkonstanten a_o von y. Die Gitterkonstante wurde aus Weissenberg-Aufnahmen bei der stufenweisen Reduktion von Fe_3O_4 zu FeO bestimmt (Abb.19 ,Seite 34). Für die Eintragung der gemessenen Werte in Abb.46 wurde angenommen, daß das $Fe_{1-y}O$ am Beginn der Reduktion das größte(y=0,16) und am Ende der Reduktion das kleinste(y=0,04) Eisendefizit aufweist (siehe Abb.43 ,Seite 81). Wie Abb.46 zeigt, vergrößert sich die Gitterkonstante von $Fe_{1-y}O$ mit kleiner werdendem y.

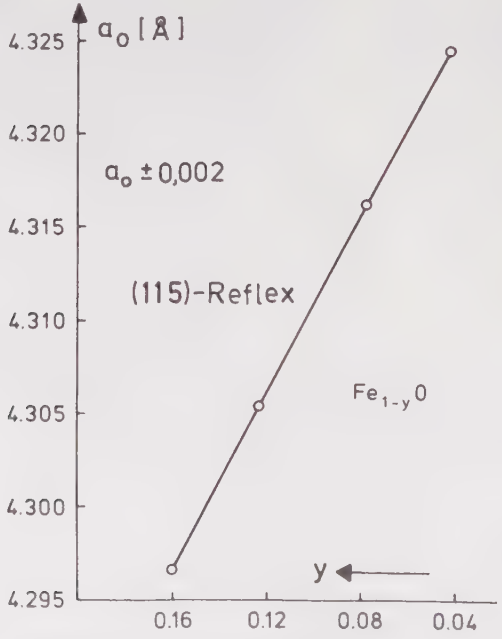


Abb.46 Abhängigkeit der Gitterkonstanten $a_o(Fe_{1-y}O)$ von y(Molenbruch der Eisenionen-Leerstellen). Die Gitterkonstante wurde aus Weissenberg-Aufnahmen bei der stufenweisen Reduktion von Fe_3O_4 zu FeO bei Raumtemperatur bestimmt.

X 4. Strukturverfeinerung von $Fe_{1-y}O$ bei 298 K

Der Strukturverfeinerung von $Fe_{1-y}O$ liegt die Struktur des NaCl-Typs zugrunde, deren Raumgruppe $F\ \frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$ ist. Die Strukturparameter sind:

O (Sauerstoff)	:	4a	(0,0,0)	m3m
Fe (Eisen)	:	4b	$(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$	m3m

Der für die Strukturverfeinerung geeignete $Fe_{1-y}O$-Einkristall wurde durch Reduktion eines Fe_3O_4-Einkristalls in der Heizkamera hergestellt. Die Messung des FeO-Kristalls wurde mit Mo-K_{α_1}-Strahlung am automatischen Einkristalldiffraktometer(ENRAF Nonius CAD 4) durchgeführt. Für die Berechnungen wurde das Strukturverfeinerungs-Programmpaket SHEL X-761 benutzt, gerechnet wurde am Leibniz Rechenzentrum in München. Am Diffraktometer wurden 1695 FeO-Reflexe gemessen, die sich aufgrund der hohen Symmetrie Fm3m auf 818 voneinander unabhängigen Reflexen reduzierten. Die zur Verfeinerung freien Parameter sind die Temperaturfaktoren des Eisens und des Sauerstoffs, die jeweils aus einer freien Variablen bestehen.Die Variation der Eisenbesetzung zwischen $Fe_{0,80}$ und $Fe_{1,0}$ zeigte eine Änderung im R-Wert von 0,5%. Der beste R-Wert wurde bei $Fe_{0,95}$ erreicht.
Die aus der Strukturverfeinerung als optimal erhaltenen Parameter sind :

U_{11}^{Fe}	0,0093 ± 0,0001
U_{11}^{O}	0,0107 ± 0,0003
K (Eisenbesetzung)	0,9547 ± 0,0029

Der mit diesen Parametern erhaltene R-Wert ist 5,7%, die mit den statistischen Gewichten gewichteten Streuamplituden führen auf einen R-Wert von 5,6%. Der Grund für den verhältnismäßig hohen R-Wert liegt in der Rekristallisation des FeO-Einkristalls während der langwierigen Messung am Einkristalldiffraktometer(4 Tage).

Abb.47a zeigt die Weissenberg-Aufnahme des $Fe_{1-y}O$-Einkristalls vor und nach der Diffraktometermessung.

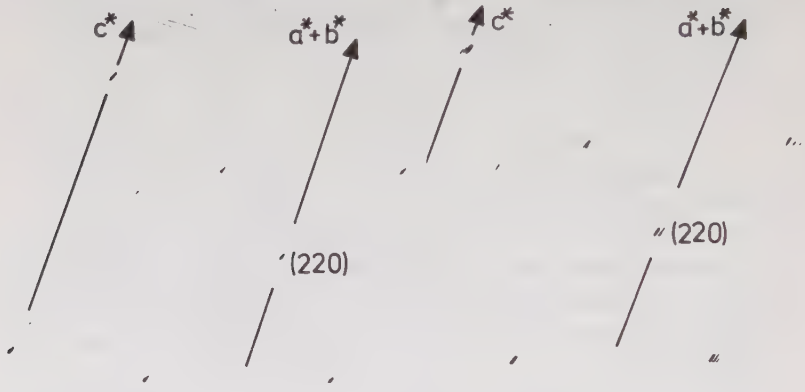


Abb.47a Weissenberg-Aufnahmen von $Fe_{1-y}O$. Auf der rechten Röntgenaufnahme ist die Rekristallisation zu sehen, die zu einer Reflexaufspaltung führt (Fe-K_{α_1}-Strahlung).

Bei der Strukturverfeinerung von $Fe_{1-y}O$ sollte hauptsächlich die Frage beantwortet werden, ob Eisenionen Zwischengitterplätze im FeO-Gitter besetzen oder nicht. Dazu wurde mit den optimal erhaltenen Parametern eine Fourier-Synthese und eine Differenz Fourier-Synthese errechnet. Die Besetzung der Tetraederlücke in der Position $(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4})$ mit einem Eisenion würde sich an dieser Stelle in den Fourier-Synthese-Karten durch ein Maximum der Elektronendichte bemerkbar machen. Die Fourier-Synthese gibt keinen Hinweis auf Zwischengitterplatz-Besetzungen(Tetraederlücken) im FeO-Gitter.
Die Elektronendichte-Schwankungen der Differenz Fourier-Synthese liegt maximal bei 0,4 Elektronen, wobei — über 1 $Å^3$ integriert — $\pm$ 0,2 Elektronen nicht überschritten werden. Der Meßfehler dazu beträgt etwa 1%.
Die original Fourier- und Differenz Fourier-Karten, sowie die berechneten($F_{cal.}$) und beobachteten($F_{obs.}$) Strukturfaktoren der FeO-Strukturverfeinerung sind in

Anhang C zu finden. Sowohl die Röntgenfilmmethoden als auch die Röntgen-Strukturverfeinerung des $Fe_{1-y}O$-Einkristalls geben keine Hinweise, die auf eine Abweichung der FeO-Struktur von der Struktur des NaCl-Typs hindeuten könnten.

Diese Aussage gilt für den bei der Strukturverfeinerung verwendeten FeO-Einkristall mit der Zusammensetzung $Fe_{0,955}O$ und bezieht sich auf die Besetzung von Zwischengitterplätzen(Tetraederplätzen). Nach den Ergebnissen der Strukturverfeinerung von $Fe_{0,955}O$ würde man eine statistische Verteilung der Eisen-Leerstellen im FeO-Gitter annehmen.

Abb.47 b zeigt eine Noromosic-Aufnahme des $Fe_{0,955}O$-Kristalls. Es wird hauptsächlich im Kleinwinkelbereich eine strukturierte diffuse Streuung beobachtet.

Diese diffuse Streuung deutet jedoch auf die Bildung von Leerstellen-Konglomeraten hin, die einer statistischen Leerstellen-Verteilung im Gitter widersprechen.

Es zeigt sich, daß das FeO-Gitter die 4,5% Eisen-Leerstellen ohne weiteres vertragen kann. Es wird keine Entmischung wie bei FeO-Kristallproben mit über 8% Eisen-Leerstellen und keine Überstruktur-Reflexe beobachtet.

Abb.47 b Noromosic-Aufnahme des $Fe_{0,955}O$-Einkristalls bei 298 K. Mo-$K\alpha_1$-Strahlung. [110]-Richtung. Meßzeit: 20 h.

XI Die γ-Fe_2O_3- und α-Fe_2O_3-Phase.

Eine nähere Betrachtung der Untersuchungen über γ-Fe_2O_3 gibt den Eindruck, daß verschiedene γ-Fe_2O_3-Typen existieren müssen/17//18//12/. Das liegt wahrscheinlich an den verschiedenen Herstellungsverfahren der Pulverpräparate. Der Übergang von Fe_3O_4 in γ-Fe_2O_3 wurde anfangs durch den Einbau von 4 Sauerstoffionen in die Elementarzelle des Spinells erklärt. Später wurde bei diesem Übergang eine Schrumpfung der Gitterkonstanten festgestellt, die zu der Vorstellung führte, daß bei der Oxidation weitere Eisenionen-Leerstellen im Fe_3O_4-Gitter entstehen/17/. HAUL und SCHOON/18/ fanden ein kubisch primitives Gitter für das γ-Fe_2O_3. Weitere Reflexlinien wurden entdeckt, deren Indizierung zu einem tetragonalen Gitter mit den Gitterkonstanten a_0=8,33 Å; c_0=24,99 Å führte/12/. Nachdem VERWEY/13/ auf die Bedeutung des Wassers für die Stabilisierung des γ-Fe_2O_3 hingewiesen hatte, konnten DAVID und WELCH/14/ γ-Fe_2O_3 durch Oxidation von wasserhaltigen Magnetiten gewinnen. Wasserfreier Magnetit liefert bei der Oxidation mit Sauerstoff nur die hexagonale α-Fe_2O_3-Phase. DAVID und WELCH kommen zu dem Schluß, daß das kubische Spinellgitter bei hohen Leerstellen-Konzentrationen des Kationenteilgitters im γ-Fe_2O_3 nur durch die Gegenwart des Wassers stabilisiert werden könne. Das Wasser kann als dissoziiert angesehen werden. Die Wasserstoffionen besetzen dann Kationenleerstellen, die Hydroxylionen können die Plätze von Sauerstoffionen einnehmen. SCHRADER und BÜTTNER/12/ vertreten die Ansicht, daß das γ-Fe_2O_3 ohne stabilisierende Fremdstoffe beständig sei. Das Gitter des Oxids beschreiben sie durch eine Anordnung von drei aufeinandersitzenden Elementarzellen des Spinells.

Bei der Oxidation der Fe_3O_4-Kristalle, die bei der vorliegenden Arbeit verwendet wurden, wird nur die α-Fe_2O_3-Phase beobachtet. Trotz vorsichtiger Oxidation des Fe_3O_4-Einkristalls in der Heizkamera konnte die γ-Eisenoxid-Phase röntgenographisch nicht nachgewiesen werden.

Es wird keine meßbare Änderung der Magnetit-Gitterkonstanten beobachtet, die auf die γ-Fe_2O_3-Phase hinweisen würde(Fe_3O_4:a_o=8,41 Å; γ-Fe_2O_3: a_o=8,33 Å). Die wasserfreien Magnetit-Kristalle scheinen in diesem Fall die Ansicht zu bestätigen, daß das γ-Fe_2O_3 ohne die stabilisierende Wirkung des Wassers nicht beständig ist.

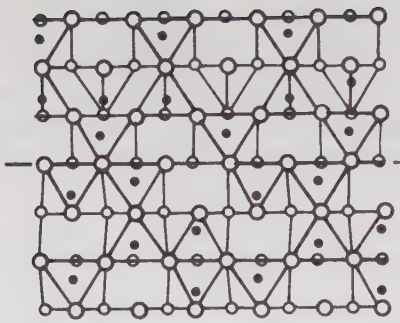
Der Existenznachweis von γ-Fe_2O_3 wurde in zwei Richtungen versucht: a) durch die Oxidation von Magnetit(Fe_3O_4) mit Sauerstoff, b) durch die Reduktion von Hämatit(α-Fe_2O_3) im Graphitofen. In beiden Fällen konnte die γ-Fe_2O_3-Phase beim Übergang $Fe_3O_4 \longrightarrow FeO$ bzw. α-$Fe_2O_3 \longrightarrow Fe_3O_4$ nicht beobachtet werden. In beiden Fällen ist dieser Übergang mit der Zerstörung der Einkristallstruktur verbunden.

BURSILL und WITHERS/16/ fanden vier verschiedene Orientierungen zwischen Hämatit und Magnetit bei der Reduktion von α-Fe_2O_3 zu Fe_3O_4:

A	$[110]_M$	$\parallel$	$[10\bar{1}0]_H$	und $[111]_M$	$\parallel$ $[0001]_H$
B	$[110]_M$	$\parallel$	$[10\bar{1}0]_H$	und $[112]_M$	$\parallel$ $[0001]_H$
C	$[110]_M$	$\parallel$	$[10\bar{1}0]_H$	und $[113]_M$	$\parallel$ $[0001]_H$
D	$[110]_M$	$\parallel$	$[10\bar{1}0]_H$	und $[115]_M$	$\parallel$ $[0001]_H$,

von denen nur die Orientierung A diejenige ist, bei der beide Strukturen eine annähernd dichtest gepackte Sauerstoffschicht aufweisen. Abb.48 zeigt ein Modell für die $[111]_M \parallel [0001]_H$ Orientierung. Abb.49 zeigt eine elektronenmikroskopische Aufnahme, auf der Magnetit- und Hämatit-Lamellen zu sehen sind, die die Orientierung A besitzen.

*) M: Magnetit, H: Hämatit



O :Sauerstoff
o :Eisen in Oktaederlücken
• :Eisen in Tetraederlücken

O :Sauerstoff
o, • :Eisen in Oktaederlücken

Abb.48 Schichtebene von Fe_3O_4 und α-Fe_2O_3 nach Orientierung $A([111]_M \parallel [0001]_H)$.

M (Magnetit): Kleine offene Kreise sind auf der [111]-Ebene projezierte Eisenatome in Oktaederlücken. Volle Kreise: projezierte Eisenatome in Tetraederlücken.

H (Hämatit) : Kleine offene und volle Kreise sind auf der [0001]-Ebene projezierte Eisenatome, die in Oktaederlücken unterhalb bzw. oberhalb der Zeichenebene sitzen.

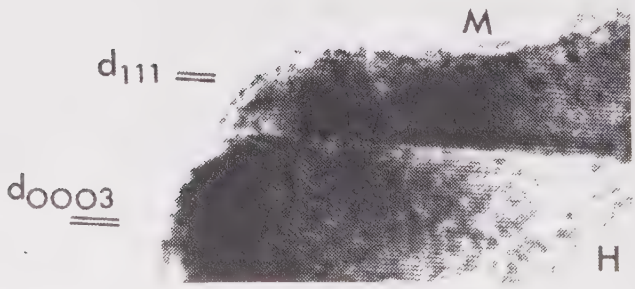


Abb.49 Elektronenmikroskopische-Aufnahme mit der Orientierung $[111]_M \parallel [0001]_H$ nach BURSILL/16/.

Bei der Reduktion von α-Fe_2O_3 zu Fe_3O_4 in der Heizkamera konnte die Orientierung A nachgewiesen werden. Abb.50 zeigt die Schwenk-Aufnahme eines α-Fe_2O_3-Einkristalls nach der Reduktion zu Fe_3O_4. Auf der Röntgenaufnahme sind nur Fe_3O_4-Reflexlinien zu sehen. Aus der Schichtorientierung in Abb.50 läßt sich die $[110]_M$(Magnetit) Richtung ermitteln. Diese Richtung hat sich aus der $[10\bar{1}0]_H$ (Hämatit) Richtung herausgebildet. Die $[111]_M$ Richtung konnte ebenso bestimmt werden, wenn der α-Fe_2O_3-Kristall in der [0001] Richtung vorjustiert war.

Abb.50 Schwenk-Aufnahme, Schwenkbereich $\pm 20^\circ$, Fe-K_{α_1}-Strahlung, Belichtungszeit 3 h. Ein α-Fe_2O_3-Einkristall wurde im Graphitofen 10 h bei 1473 K erhitzt. Dabei wurde das α-Fe_2O_3 zu Fe_3O_4 reduziert.

Indizierung der Schwenk-Aufnahme:

Nr.	(hkl)	Nr.	(hkl)
1.	(111)	7.	(440)
2.	(220)	8.	(620)
3.	(113)	9.	(335)
4.	(004)	10.	(642)
5.	(224)	11.	(553)
6.	(333)	12.	(008)

Die Reduktion von α-Fe_2O_3 zu Fe_3O_4 kann nur bei sehr langer Heizdauer im Graphitofen vollzogen werden (ca. 10 h), d.h. sie verläuft um einen Faktor 5 langsamer als die Reduktion von Fe_3O_4 zu FeO. Die niedrige Reduktionsgeschwindigkeit kann mit der fehlenden Eisendiffusion im α-Fe_2O_3-Gitter erklärt werden.

XII Diskussion der Ergebnisse

1. Röntgenmessungen an Fe_3O_4-Einkristallen in der Hochtemperatur-Röntgenkamera ohne Reduktionsgas

Die Messungen an Fe_3O_4-Einkristallen, bei 1273 K im Graphitofen, zeigen einen Teil-Übergang des Magnetits zum Wüstit(Abb.21b, S.36). Dieser Übergang der Fe_3O_4- zu der FeO-Phase erfolgt hauptsächlich durch die Eisenionen-Diffusion -über Leerstellen- im Spinellgitter des Magnetits. Die vollständige Umwandlung des Fe_3O_4-Kristalls zu einem FeO-Kristall konnte durch Temperaturerhöhung im Graphitofen vollzogen werden.
Das Verhalten der Gitterkonstanten beider Eisenoxid-Phasen(Fe_3O_4,FeO) in Abhängigkeit von der Temperatur (Abb.14, S.22) deutet auf eine Anpassung der Gitterkonstanten beider Eisenoxid-Phasen bei hohen Temperaturen hin. Das ermöglicht den Übergang des Fe_3O_4 zu FeO im Graphitofen unter Beibehaltung der Einkristallstruktur. Die Strukturverfeinerung des Fe_3O_4 bei 1073 K zeigt, daß die Gitterkonstanten-Vergrößerung des Magnetits bei hoher Temperatur im wesentlichen auf die Erweiterung der Tetraederplätze im Magnetitgitter zurückzuführen ist. Der Abstand Sauerstoff-Eisen in der Tetraederpunktlage steigt von 1,89 Å bei 298 K auf 1,93 Å bei 1073 K, während der Abstand Sauerstoff-Eisen in der Oktaederpunktlage im Temperaturbereich zwischen 298 K und 1073 K eine geringfügige Änderung von 0,005 Å aufweist(siehe Abb.12c, S.19).

Die Leerstellendiffusion im Teilgitter der Oktaederpunktlage der Spinellstruktur kann ohne Schwierigkeiten verstanden werden, weil man in einem Elementarschritt von einer besetzten zu einer unbesetzten Oktaederlücke gelangen kann. Dieser Weg führt über einen einfachen Sattelpunkt, ohne daß Zwischengitterplätze mit oktaedrischer oder tetraedrischer Symmetrie berührt werden. Nicht ganz so übersichtlich ist die Leerstellendiffusion im Teilgitter der Tetraederpunktlage. In jedem Fall muß

das tetraedrisch koordinierte Kation, um von einer besetzten zu einer unbesetzten Tetraederlücke zu gelangen, mindestens einen Zwischengitterplatz durchlaufen. Der kürzeste und auch energetisch günstigste Weg führt über eine Oktaederlücke.
Abb.51 zeigt die Bewegung, die ein tetraedrisch koordiniertes Kation ausführen muß um zu einer unbesetzten Oktaederlücke zu gelengen.

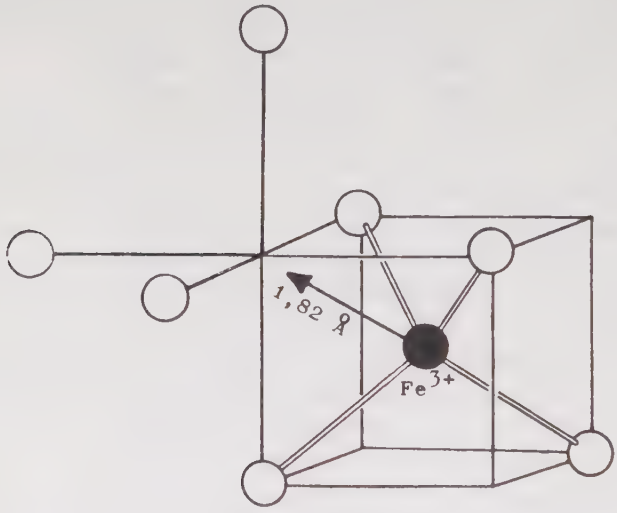


Abb.51

Die Energiebeträge, die aus der Aufspaltung der d-Orbitale bei Übergangsmetallen sowie aus Hybridbildung mit den Sauerstoffionen resultieren, sind in den meisten Fällen für die oktaedrische und tetraedrische Umgebung unterschiedlich groß, so daß man von einer Energiegröße sprechen kann, die ein Maß für die Begünstigung der oktaedrischen Lücken im Vergleich zu den tetraedrischen darstellt.
DUNITZ und ORGEL/2/ sowie McCLURE/55/ haben die Energiebeträge der d-Orbital-Aufspaltung teils aus spektrosko-

pischen Daten zusammengestellt, teils abgeleitet. Kovalente Metall-Sauerstoff-Bindungen spielen bei vielen Metalloxidspinellen eine nicht zu vernachlässigende Rolle. GOODENOUGH und LOEB/6/ geben einen Überblick über die Stärke der Atombindungen bei Oxidspinellen. Bei Betrachtung einer ganzen Reihe von Oxidspinellen ist die qualitative Übereinstimmung von Voraussage und experimentellem Befund erstaunlich gut. Das ist freilich nicht offensichtlich, denn die aus Orbital-Aufspaltung im Kristallfeld und aus der Hybridbildung mit den Sauerstoffionen resultierenden Energiebeträge sind bedeutend kleiner als die Coulomb-Energien. Berücksichtigt man aber diese Energiebeträge, so ist es verständlich, daß die Ferrite die inverse Spinellstruktur besitzen, da das Fe^{3+}-Ion eindeutig die tetraedrische Koordination bevorzugt.

Im Graphitofen werden die tetraedrisch koordinierten dreiwertigen Eisenionen durch Elektronenaustausch mit den zweiwertigen Eisenionen oder durch Zufuhr thermischer Energie zu zweiwertigen Ionen reduziert. Das reduzierte Eisenion kann leichter im Kristallgitter diffundieren, weil es sich als zweiwertiges Eisenion bezüglich der tetraedrischen und oktaedrischen Umgebung energetisch gleichwertig verhält(sehr kleine Energiedifferenz der kovalenten Bindung beider Koordinationen /6/).
Durch Diffusion und Besetzung weiterer Oktaederlücken im Magnetitgitter wird die FeO-Phase herausgebildet. Die Eisenionen-Diffusion kommt aber bald zum Stillstand, wenn nicht durch Sauerstoffabbau Eisenionen freigesetzt werden. Es wurde gezeigt, daß nach anfänglicher Bildung der FeO-Phase bei 1273 K der Fe_3O_4/FeO-Mischkristall sich mit zunehmender Heizdauer nicht verändert, wenn die Temperatur bei 1273 K konstant bleibt(Abb.21b, S.36). Eine Temperaturerhöhung im Graphitofen($T > 1273$ K) ruft, durch einen der Temperatur entsprechenden Sauerstoffabbau aus dem Kristall, eine Erhöhung der Reduktions-

geschwindigkeit hervor. Die dadurch freigesetzten Eisenionen diffundieren im Kristallgitter und besetzen überwiegend Oktaederlücken.
Der Sauerstoffabbau aus dem Fe_3O_4-Kristall findet nur im Graphitofen statt. Im Platinofen bleibt der Sauerstoffabbau aus dem Kristall aus und das Fe_3O_4 entmischt sich zu FeO und α-Fe_2O_3(siehe Kap.VI 6., S.43).
Der logarithmische Zeitverlauf, der bei der Reduktion des Fe_3O_4 zu FeO im Graphitofen(ohne Reduktionsgas) festgestellt wurde(Abb.20, S.35), kann mit der niedrigen Reduktionsgeschwindigkeit verstanden werden, die trotz Temperaturerhöhung nicht wesentlich ansteigt.
Bei Erhöhung der Reduktionsgeschwindigkeit durch Einlaß von CO_2/CO-Gas in die Heizkamera zeigt die Reduktion des Fe_3O_4-Kristalls einen linearen Zeitverlauf(Abb.26b, S.47). Das deckt sich mit früheren Reduktionsversuchen von Fe_3O_4 mit CO-Gas/7//61/.

Die enge strukturelle Verwandtschaft der Eisenoxid-Phasen von Fe_3O_4 und $Fe_{1-y}O$ sowie das Vorhandensein von Leerstellen bei beiden Strukturen erlaubt eine reversible Umwandlung von $Fe_3O_4 \rightleftharpoons FeO$ in der Heizkamera ohne eine Zerstörung des Einkristalls herbeizuführen(siehe Kap.VI 5., S.38).

XII 2. Röntgenmessungen an Fe_3O_4-Einkristallen in der Hochtemperatur-Röntgenkamera mit Reduktionsgas

Durch Einlaß eines Reduktionsgases in die Heizkamera (z.B. CO_2/CO-Gasgemisch) wurden die Magnetit-Einkristalle zu Eisen reduziert. Bei langsamer Reduktion kann der Fe_3O_4-Kristall zu einem FeO-Kristall reduziert werden (Abb.24, S.46). Um die Reduktionsvorgänge röntgenographisch zu erfassen, wurde die Reduktion des Fe_3O_4-Kristalls bei niedrigem CO_2/CO-Druck(10^{-3} mbar) und kleinem CO-Anteil im CO_2/CO-Gasgemisch durchgeführt (Zusammensetzung des Gasgemisches: 15% CO_2, 0,3% CO, Rest:N_2). Abb.52 zeigt die Gleichgewichte zwischen Eisen,Wüstit,Magnetit und Kohlenmonoxid-Kohlendioxid-Kohlenstoff nach BOGDANDY und ENGELL/54/.

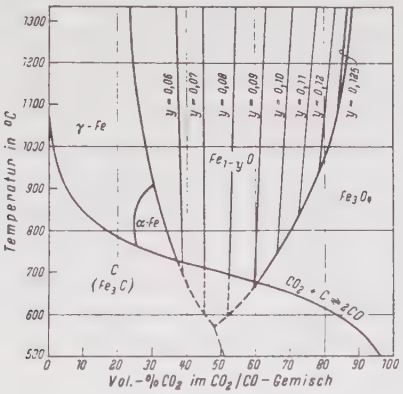


Abb.52 Gleichgewichte zwischen den Eisenoxid-Phasen und Kohlenmonoxid-Kohlendioxid-Kohlenstoff (nach BOGDANDY und ENGELL/54/).

Wie aus Abb.52 zu entnehmen ist, kann man bei einer bestimmten Temperatur die Reduktionsgeschwindigkeit der Eisenoxide beeinflussen indem man den CO_2-Anteil im CO_2/CO-Gasgemisch ändert. Die Reduktion des Fe_3O_4-Kri-

stalls mit CO_2/CO-Gas folgt einem linearen Zeitgesetz (Abb.26b, S.47). Das stimmt mit dem von EDSTRÖM beobachteten Reduktionsverlauf von Fe_3O_4 mit CO-Gas überein/7//61/.

Die große Verbreiterung der Magnetitreflexe während der Reduktion mit CO_2/CO-Gas (Abb.27, S.48) zeigt, daß hier die Reduktion des Magnetitkristalls anders verläuft als im Graphitofen ohne Reduktionsgas. Während in der CO_2/CO-Atmosphäre der Sauerstoffabbau, der an der Grenzfläche Kristall-Gas stattfindet, die Reduktion steuert, ist die Eisenionen-Diffusion im Graphitofen ohne CO_2/CO-Gas reduktionsbestimmend. Bei den langwierigen Diffusionsvorgängen der Eisenionen(ohne Reduktionsgas) dauert die vollständige Reduktion des Fe_3O_4-Kristalls zu FeO bei 1473 K etwa vier Stunden(4 h). Die selbe Reduktion erfolgt bei 1273 K und einem CO_2/CO-Druck von 10^{-3} mbar innerhalb einer Stunde(1 h).

Die Reduktion des Fe_3O_4-Einkristalls zu FeO verläuft ohne Bildung einer FeO-Schicht um den Magnetit. Die Bildung einer FeO-Schicht um den Magnetit wurde von ULRICH/30/ bei der Reduktion von Fe_3O_4-Pulverproben beobachtet. Bei dieser Beobachtung wurde die Reduktion des Fe_3O_4 mit der Diffusion der Eisenionen durch die um das Fe_3O_4 gebildete FeO-Schicht erklärt(siehe Abb.11, S.16). Dagegen erscheint bei der Hochtemperatur-Reduktion des Fe_3O_4-Einkristalls (Graphitofen) das FeO in Form eines Einkristalls, allerdings mit relativ großer Mosaik-Verbreiterung(Abb.24, S.46).

Die Reduktionsgeschwindigkeit bei der Reduktion des Fe_3O_4-Kristalls mit reinem Wasserstoffgas war sehr groß, so daß die Reduktionsvorgänge röntgenographisch nicht erfaßt werden konnten. Die Reduktion mit Wasserstoffgas erfolgt bei relativ hohem Wasserstoffdruck($P_{H_2} \geqslant 50$ mbar) und bei einer Temperatur oberhalb 1273 K (Abb.28, S.50). Bei niedrigerem Wasserstoffdruck ($P_{H_2} < 50$ mbar) und kleineren Temperaturen($T < 1273$ K) konnte beim Fe_3O_4 keine Reduktion nachgewiesen werden(Abb.29, S.51). Die

Reduktion des Fe_3O_4-Kristalls mit einem H_2O/H_2-Gemisch hätte die Reduktionsgeschwindigkeit herabsetzen können. Die Herstellung eines H_2O/H_2-Gemisches konnte in der Heizkamera nicht realisiert werden.

XII 3. Röntgenmessungen am Fe_3O_4/FeO-Mischkristall und am $Fe_{1-y}O$-Einkristall

In Kap.IX(Seite 71) wurde gezeigt, daß bei der Reduktion des Fe_3O_4-Kristalls zu FeO im Graphitofen eine FeO-Überstruktur entsteht. Diese Überstruktur ist mit der von ANDERSSON und SLETNES/11/ beobachteten FeO-Überstruktur P'identisch. Die Überstruktur P'wird bei sauerstoffreichen FeO-Proben beobachtet($Fe_{0,91}O$) und entwickelt sich mit steigendem Sauerstoffgehalt der FeO-Proben ($Fe_{0,89}O$) zu einer geordneten Überstruktur P"(Abb.33,S.69). Diese Entwicklung kann bei der Reduktion des Fe_3O_4 zu FeO nicht beobachtet werden, weil der FeO-Kristall mit fortschreitender Reduktion des Fe_3O_4 in der Heizkamera sauerstoffärmer wird.

Die Änderung der Gitterkonstanten des FeO-Kristalls während der Reduktion von Fe_3O_4 zu $Fe_{1-y}O$ deutet auf eine Änderung der Zusammensetzung des $Fe_{1-y}O$ hin. Die Gitterkonstante des Wüstits erreicht ihren größten Wert wenn die Reduktion des Fe_3O_4-Kristalls abgeschlossen wird (Abb.46, S.84).

Die Satelliten-Reflexe der Überstruktur P'werden mit fortschreitender Reduktion des Fe_3O_4 unscharf, bis sie bei magnetitfreien FeO-Proben verschwinden.

Die diffusen Linien, die den (020)-FeO-Reflex in Form eines quadratischen Rechtecks umschließen(Abb.37, S.73) und die diffuse Streuung, die bei anreduzierten Fe_3O_4-Kristallen beobachtet wird(Abb.40, S.77), deuten auf eine Fehlordnung hin, die während des Reduktionsvorgangs von Fe_3O_4 zu FeO entsteht. Ähnlich wie die Satelliten-Reflexe der FeO-Überstruktur verschwindet auch die diffuse Streuung bei magnetitfreien FeO-Kristallen nach abgeschlossener Fe_3O_4-Reduktion.

FeO-Kristalle, die durch Reduktion von Fe_3O_4-Kristallen im Graphitofen hergestellt wurden, hatten eine Zusammensetzung von $Fe_{0,96}O$. Der Wert für y(Molenbruch der Leerstellen) wurde aus Messungen der FeO-Gitterkonstanten und aus der Strukturverfeinerung des FeO-Kristalls gewonnen(siehe Kap.X 4., S.85).

Die Fourier-Synthese und Differenz Fourier-Synthese, die bei der FeO-Strukturverfeinerung errechnet wurden, geben keinen Anlaß eine Zwischengitterplatz-Besetzung von Eisenionen beim FeO anzunehmen.
Abb.53 zeigt drei verschiedene Schnitte der Fourier-Synthese bei z=0,00, z=0,25 und z=0,50.

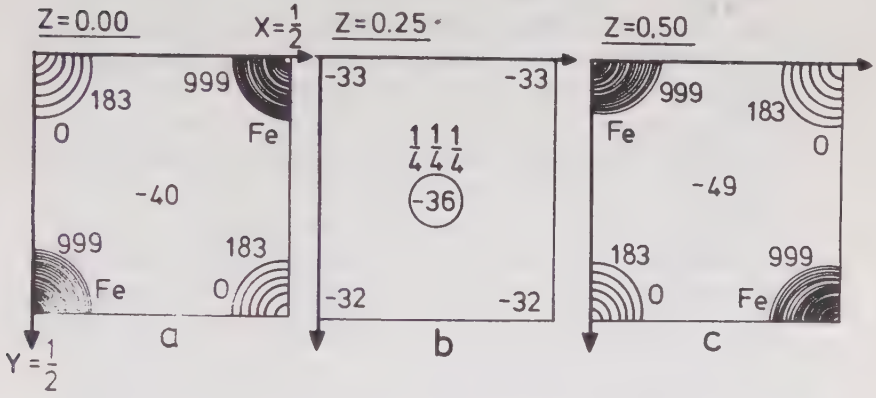


Abb.53 Elektronendichte-Werte aus der Fourier-Synthese der FeO-Strukturverfeinerung.
Die Zahlenwerte geben die Maxima bzw. Minima der Elektronendichte an.

Aus Abb.53 kann man entnehmen, daß die Elektronendichte-Karten kein Maximum an der Stelle $(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4})$ zeigen(Zwischengitterplatz beim FeO), während die auf Oktaederplätzen sitzenden Eisenionen bei z=0,00 und z=0,50 genau die gleich hohe Elektronendichte aufweisen. Eine Zwischengitterplatz-Besetzung beim FeO, wie von ROTH/9/ und KOCH/10/ berichtet wurde, kann aufgrund der vorliegenden Ergebnisse nicht bestätigt werden. Die Struktur des nichtstöchiometrischen FeO-Kristalls mit der Zusammensetzung von etwa $Fe_{0,96}O$ zeigt keine wesentliche Abweichung von der Struktur des NaCl-Typs.

XIII Zusammenfassung

In der Einkristall-Hochtemperatur-Röntgenkamera/47/ wurden die Strukturvorgänge bei Magnetit-Einkristallen in Abhängigkeit von der Temperatur und vom Partialdruck eines Oxidations- bzw. Reduktionsgases untersucht. Die Reduktions- bzw. Oxidationsgeschwindigkeit der Fe_3O_4-Kristallproben konnte niedrig gehalten werden, so daß die Strukturvorgänge und die Reduktionskinetik mit Röntgenmethoden(Film,Zählrohr) untersucht werden konnten.

In der schwachen Reduktions-Atmosphäre des Graphitofens wurde der Fe_3O_4-Einkristall zu einem FeO-Einkristall reduziert(Abb.19, S.34).

Die enge strukturelle Verwandtschaft und die gleiche geometrische Orientierung der Eisenoxid-Phasen von Magnetit und Wüstit erlaubte eine reversible Umwandlung von $Fe_3O_4 \rightleftharpoons FeO$ ohne eine Zerstörung der Einkristallstruktur herbeizuführen(siehe Kap.VI 5., S.38).

Die relativ große Reflexverbreiterung, die bei der Oxidation des FeO zu Fe_3O_4 durch Gitterspannungen und Mosaik-Bildung entstand, konnte durch Temperaturbehandlung ausgeheilt werden(Abb.22e und 22f, S.41).

Durch Vergleichs-Versuche, die mit einem Platinofen durchgeführt wurden, konnte eine reduzierende Wirkung des Graphitofens auf die Fe_3O_4-Kristallproben eindeutig nachgewiesen werden(vergleiche Kap.VI 4. mit VI 6.).

Die Reduktions-Versuche mit einem CO_2/CO-Gasgemisch zeigten eine größere Reduktionsgeschwindigkeit, die vom CO_2/CO-Druck abhing. Die Reduktion des Fe_3O_4 zu FeO konnte nur bei niedrigem CO_2/CO-Druck (10^{-3} mbar; T=1273 K) röntgenographisch erfaßt werden(Abb.24, S.40). Bei CO_2/CO-Drücken höher als 10^{-3} mbar verlief die Reduktion von Fe_3O_4 zu Eisen sehr schnell.

Die mit CO_2/CO-Gas durchgeführte Reduktion des Magnetits folgte einem linearen Zeitgesetz(Abb.26b, S.47).

Das unterschiedliche Verhalten der Halbwertsbreiten der Magnetitreflexe im Graphitofen ohne und mit Reduktionsgas (vergleiche Abb.18b, S.31 mit Abb.27, S.48) zeigte, daß beim Einlassen von CO_2/CO-Gas in die Heizkamera die Reduktion des Fe_3O_4 durch den Sauerstoffabbau aus dem Kristall gesteuert wird. Dagegen war die Eisenionen-Diffusion bei der Reduktion des Fe_3O_4 zu FeO im Graphitofen (ohne CO_2/CO-Gas) reduktionsbestimmend.

Im Gegensatz zum $MgAl_2O_4$-Spinell konnte am $FeFe_2O_4$-Kristall bei hohen Temperaturen keine diffuse Streuung beobachtet werden. Das lag daran, daß ab einer Kristalltemperatur von 1273 K im Graphitofen der Magnetitkristall zu FeO reduziert wurde. Die anreduzierten Fe_3O_4-Kristalle zeigten bei Raumtemperatur nach rascher Abkühlung eine schwache diffuse Streuung, die auf Gitterspannungen und Störungsfelder der Fe_3O_4/FeO-Grenzbereiche hindeutete (Abb.40 und 42 S.77).

Eine Überstruktur, die bei Fe_3O_4/FeO-Mischkristallen beobachtet wurde, scheint mit der FeO-Phase gekoppelt zu sein. Diese Überstruktur erschien jedoch nur in Anwesenheit des Magnetits und verschwand mit fortschreitender Reduktion des Fe_3O_4 d.h. mit sauerstoffärmer werdendem FeO.

Bei sauerstoffreichen FeO-Kristallproben($Fe_{0,90}O$-$Fe_{0,92}O$) bildete sich die Überstruktur als Folge einer Entmischung von FeO in sauerstoffreichen und sauerstoffarmen Kristallbereiche und zwar nur bei rascher Abkühlung des Kristalls. Bei langsamer Abkühlung des Kristalls(z.B. 100 K pro h) wurde die Bildung der Überstruktur verhindert.

Das deutete auf eine geordnete Aufnahme des entmischten sauerstoffreichen FeO im Magnetitgitter hin.

Die Strukturverfeinerung eines magnetitfreien FeO-Kristalls (4,5% Eisen-Leerstellen) und die Berechnung von Fourier- bzw. Differenz Fourier-Synthesen zeigten keine Tetraederplatz-Besetzung und damit keine Abweichung der FeO-Struktur von der Struktur des NaCl-Typs.

Die beim FeO-Kristall beobachtete diffuse Streuung (Abb.47b, S.87) zeigte eine Anhäufung von Leerstellen und Bildung von Leerstellen-Gruppen im FeO.

Fe_3O_4 **Differenzfourierkarte der x-y-Ebene bei z=0**
Strukturverfeinerung bei 298 K.
Sauerstoffatome liegen in(1/4,0,0),(0,1/4,0) und(1/2,1/4,0). Fe(okt.)(in 1/2,0,0)

Z = 0.00 X ACROSS Y DOWN
MULTIPLIED BY 100.0357

$X = \frac{a}{2}$

	98	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30	32	34	36	38	40	42	44	46	48	50	52
*	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**
98*	-22	-11	9	22	11	-18	-46	-56	-43	-15	8	15	4	-14	-28	-33	-32	-35	-44	-57	-66	-70	-74	-81	-83	-68	-33	6
0*	-11	-18	-11	-1	-5	-26	-49	-56	-40	-8	21	34	25	4	-16	-26	-27	-27	-33	-41	-44	-39	-31	-26	-27	-33	-36	-33
2*	9	-11	-22	-23	-26	-39	-53	-55	-35	-1	33	52	48	28	4	-10	-15	-15	-18	-21	-17	-3	16	32	31	6	-33	-68
4*	22	-1	-23	-34	-40	-49	-57	-54	-35	-1	33	56	59	45	21	5	0	-2	-3	-2	4	21	45	65	65	31	-27	-83
6*	11	-5	-26	-40	-48	-54	-58	-55	-39	-12	18	41	48	38	22	9	5	6	7	10	18	32	52	68	65	32	-26	-81
8*	-18	-26	-39	-49	-54	-57	-58	-56	-46	-28	-6	11	18	12	2	-4	-3	2	9	15	22	33	44	52	45	16	-31	-74
10*	-46	-49	-53	-57	-58	-58	-57	-56	-52	-44	-32	-22	-18	-22	-28	-30	-24	-15	-1	9	19	27	33	32	21	-3	-39	-70
12*	-56	-56	-55	-54	-55	-56	-56	-55	-55	-53	-50	-47	-47	-49	-52	-51	-45	-34	-20	-5	9	19	22	18	4	-17	-44	-66
14*	-43	-40	-35	-35	-39	-46	-52	-55	-56	-57	-58	-58	-57	-56	-55	-54	-52	-48	-38	-23	-5	9	15	10	-2	-21	-41	-57
16*	-15	-8	-1	-1	-12	-28	-44	-53	-57	-58	-58	-56	-51	-43	-35	-33	-39	-46	-48	-38	-20	-1	9	7	-3	-18	-33	-44
18*	8	21	33	33	18	-6	-32	-50	-58	-58	-54	-48	-39	-25	-6	0	-10	-30	-46	-48	-34	-13	2	6	-2	-15	-27	-35
20*	15	34	52	56	41	11	-22	-47	-58	-56	-48	-41	-31	-13	10	24	16	-10	-39	-52	-45	-24	-3	5	0	-15	-27	-32
22*	4	25	48	59	48	18	-18	-47	-57	-51	-39	-31	-27	-16	6	26	24	0	-33	-54	-51	-30	-4	9	5	-10	-26	-33
24*	-14	4	28	43	38	12	-22	-49	-56	-43	-23	-13	-16	-19	-10	6	10	-6	-35	-55	-52	-28	2	22	21	4	-16	-28
26*	-28	-16	4	21	22	2	-28	-52	-55	-35	-6	10	6	-10	-19	-16	-13	-23	-43	-56	-49	-22	12	38	43	28	4	-14
28*	-33	-26	-10	5	9	-4	-30	-51	-54	-33	0	24	26	6	-16	-27	-31	-39	-51	-57	-47	-18	18	48	59	48	25	4

$Y = \frac{a}{4}$

Differenzfourierkarte der x-y-Ebene bei z=0.15
Strukturverfeinerung bei 298 K.
Ein Eisenatom(tetr.) liegt in (1/8,1/8,1/8).

Z = .15 X ACROSS Y DOWN

MULTIPLIED BY 100.0357

$X = \frac{a}{2}$

	98	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30	32	34	36	38	40	42	44	46	48	50	52
*	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**
98*	-70	-51	-26	-2	16	23	16	-1	-23	-40	-49	-51	-51	-52	-55	-56	-53	-47	-39	-33	-31	-31	-29	-22	-16	-15	-19	-24
0*	-51	-37	-20	-3	8	12	3	-12	-31	-44	-49	-48	-46	-47	-51	-55	-58	-58	-58	-57	-54	-48	-38	-26	-19	-19	-25	-30
2*	-26	-20	-9	3	12	14	6	-9	-26	-37	-41	-41	-41	-44	-49	-53	-56	-58	-58	-57	-52	-43	-32	-23	-21	-24	-30	-30
4*	-2	-5	3	14	25	28	20	5	-11	-23	-29	-32	-38	-44	-49	-51	-51	-49	-46	-40	-31	-21	-14	-13	-18	-25	-28	-21
6*	16	8	12	25	39	45	39	23	5	-8	-17	-25	-36	-46	-50	-48	-42	-34	-25	-13	-1	6	7	0	-10	-18	-19	-8
8*	23	12	14	28	45	55	51	37	18	3	-7	-19	-33	-45	-48	-41	-29	-16	-3	12	26	33	30	18	3	-7	-7	5
10*	16	3	6	20	39	51	53	43	29	16	4	-9	-26	-37	-37	-26	-9	4	16	29	43	53	51	39	20	6	3	16
12*	-1	-12	-9	5	23	37	43	44	40	32	21	5	-11	-22	-19	-4	14	26	33	40	53	67	72	62	41	21	14	25
14*	-23	-31	-26	-11	5	18	29	40	47	48	39	23	5	-4	0	18	37	48	50	53	64	81	91	83	59	34	23	34
16*	-40	-44	-37	-23	-8	3	16	32	48	56	50	35	17	8	13	31	52	65	68	70	79	95	103	92	67	41	30	43
18*	-49	-49	-41	-29	-17	-7	4	21	39	50	49	36	21	11	15	30	50	66	74	80	89	98	97	82	57	37	33	49
20*	-51	-48	-41	-32	-25	-19	-9	5	23	35	36	27	14	4	4	14	29	45	58	69	77	78	68	48	29	20	28	48
22*	-51	-46	-41	-38	-36	-33	-26	-11	5	17	21	14	2	-8	-13	-12	-5	6	20	34	42	38	21	0	-13	-9	10	36
24*	-52	-47	-44	-44	-46	-45	-37	-22	-4	8	11	4	-8	-22	-34	-42	-43	-36	-22	-8	-1	-7	-27	-50	-61	-50	-20	11
26*	-55	-51	-49	-49	-50	-48	-37	-19	0	13	15	4	-13	-34	-54	-67	-71	-64	-50	-36	-29	-37	-59	-85	-98	-88	-56	-17
28*	-56	-55	-53	-51	-48	-41	-26	-4	18	31	30	14	-12	-42	-67	-81	-81	-68	-48	-32	-26	-37	-62	-93	-113	-108	-79	-36

$Y = \frac{a}{4}$

Z = 0,00 . X ACROSS Y DOWN

MULTIPLIED BY 163,7452

Differenzfourierkarte der x-y-Ebene bei z=0

Strukturverfeinerung bei 1073 K.

Fe(okt.): in (1/2,0,0)

O : in (1/4,0,0),(0,1/4,0) und (1/2,1/4,0)

$X=\frac{a}{2}$

	98	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30	32	34	36	38	40	42	44	46	48	50	52
*	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**
98*	114	157	183	175	130	62	0	-32	-33	-8	52	80	123	154	164	154	126	87	47	16	-4	-20	-34	-42	-38	-20	0	12
0*	157	164	157	132	88	33	-16	-42	-35	3	63	126	172	187	171	146	111	76	42	13	-7	-19	-23	-20	-10	0	5	0
2*	183	157	114	70	29	-9	-42	-58	-43	7	81	134	197	197	163	118	80	50	25	2	-16	-23	-18	-4	9	12	0	-20
4*	175	132	70	16	-21	-47	-67	-75	-58	-8	67	140	179	171	128	79	43	22	5	-13	-31	-37	-27	-6	9	9	-10	-38
6*	130	88	29	-21	-53	-71	-85	-92	-80	-40	22	84	118	111	76	37	13	1	-9	-27	-47	-55	-46	-25	-6	-4	-20	-42
8*	62	33	-9	-47	-71	-85	-96	-104	-100	-76	-34	10	38	39	21	1	-8	-11	-19	-36	-57	-69	-64	-46	-27	-18	-23	-34
10*	0	-16	-42	-67	-85	-96	-105	-111	-112	-101	-78	-50	-28	-19	-21	-25	-24	-22	-27	-41	-58	-70	-69	-55	-37	-23	-19	-20
12*	-32	-42	-58	-75	-92	-104	-111	-115	-115	-109	-97	-80	-62	-48	-39	-35	-32	-32	-36	-43	-52	-58	-57	-47	-31	-16	-7	-4
14*	-33	-35	-43	-58	-80	-100	-112	-115	-111	-105	-96	-82	-64	-42	-25	-17	-21	-31	-41	-44	-43	-41	-36	-27	-13	2	13	16
16*	-8	3	7	-8	-40	-76	-101	-109	-103	-96	-85	-70	-44	-9	20	31	18	-8	-32	-41	-36	-27	-19	-9	5	25	42	47
18*	32	63	81	67	22	-34	-78	-97	-96	-85	-72	-51	-14	35	82	102	82	36	-8	-31	-32	-22	-11	1	22	50	76	87
20*	80	126	154	140	84	10	-50	-80	-82	-70	-51	-23	20	81	133	164	141	82	18	-21	-32	-24	-8	13	43	80	111	126
22*	123	172	197	179	118	38	-28	-62	-64	-44	-14	20	65	120	169	189	164	102	31	-17	-35	-25	1	37	79	118	146	154
24*	154	187	197	171	111	39	-19	-48	-42	-9	35	81	120	151	170	169	138	82	20	-25	-39	-21	21	76	128	163	175	164
26*	164	175	163	128	76	21	-21	-39	-25	20	82	138	169	170	151	120	81	35	-9	-42	-48	-19	39	111	171	197	187	154
28*	154	146	118	79	37	1	-25	-35	-17	31	102	164	189	169	120	65	20	-14	-44	-64	-62	-28	38	118	179	197	172	123

$Y=\frac{a}{4}$

Differenzfourierkarte der x-y-Ebene bei z=0.15
Strukturverfeinerung bei 1073 K.
Fe (tetr.) in(1/8,1/8,1/8)

Z = .15 X ACROSS Y DOWN

MULTIPLIED BY 163.7452

$X=\frac{a}{2}$

$Y=\frac{a}{4}$

	98	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30	32	34	36	38	40	42	44	46	48	50	52
*	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**
98*	-22	-23	-24	-31	-46	-64	-77	-82	-81	-77	-69	-54	-32	-8	7	8	-3	-22	-35	-38	-34	-28	-23	-17	-8	3	13	19
0*	-23	-19	-22	-37	-64	-91	-108	-113	-108	-100	-91	-77	-56	-28	-5	3	-5	-23	-38	-43	-39	-33	-26	-17	-3	13	27	30
2*	-24	-22	-30	-54	-87	-115	-128	-127	-118	-110	-104	-97	-81	-56	-30	-14	-15	-26	-36	-37	-29	-21	-14	-7	4	19	30	33
4*	-31	-37	-54	-82	-111	-128	-130	-120	-108	-102	-103	-105	-99	-80	-59	-35	-27	-28	-28	-20	-7	3	9	10	12	18	24	26
6*	-46	-64	-87	-111	-126	-126	-113	-96	-84	-82	-90	-101	-105	-95	-74	-52	-36	-25	-14	0	17	29	33	27	19	13	12	17
8*	-64	-91	-115	-128	-126	-109	-86	-66	-57	-61	-76	-95	-106	-103	-86	-61	-36	-14	3	21	37	48	49	38	21	7	3	15
10*	-77	-108	-128	-130	-113	-86	-59	-42	-38	-48	-69	-94	-111	-111	-94	-64	-30	0	22	38	49	57	56	43	22	4	2	22
12*	-82	-113	-127	-120	-96	-66	-42	-30	-32	-48	-74	-103	-121	-120	-98	-64	-24	10	34	47	54	58	56	44	23	5	7	34
14*	-81	-108	-118	-108	-84	-57	-38	-32	-40	-61	-90	-117	-130	-123	-93	-61	-21	13	37	48	51	52	50	40	21	6	10	41
16*	-77	-100	-110	-102	-82	-61	-48	-48	-61	-84	-110	-128	-129	-114	-87	-55	-21	9	31	39	39	37	35	27	12	0	8	36
18*	-69	-91	-104	-103	-90	-76	-69	-74	-90	-110	-125	-126	-113	-90	-66	-44	-21	1	17	21	16	11	9	5	-2	-10	-4	20
20*	-54	-77	-97	-105	-101	-95	-94	-103	-117	-128	-126	-110	-84	-59	-43	-33	-22	-9	-1	-3	-12	-20	-21	-19	-18	-20	-16	0
22*	-32	-56	-81	-99	-105	-106	-111	-121	-130	-129	-113	-84	-53	-32	-26	-27	-25	-20	-18	-26	-40	-50	-49	-39	-29	-24	-20	-13
24*	-8	-28	-56	-80	-95	-103	-111	-120	-123	-114	-90	-59	-32	-20	-21	-25	-26	-24	-28	-40	-57	-68	-66	-52	-34	-23	-19	-19
26*	7	-5	-30	-55	-74	-86	-94	-98	-98	-87	-66	-43	-26	-21	-22	-23	-20	-17	-22	-37	-55	-68	-69	-57	-40	-25	-20	-21
28*	8	3	-14	-35	-52	-61	-64	-64	-61	-55	-44	-33	-27	-25	-21	-15	-4	1	-3	-17	-35	-50	-59	-57	-47	-36	-29	-27

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
1	1	1	401	370	7	7	7	42	9	2	6	10	433	450	0	4	12	1146	1162	3	11	13	343	-374
0	2	2	984	-950	0	0	8	1838	1837	4	6	10	366	-365	2	4	12	45	20	5	11	13	345	-365
2	2	2	771	813	2	2	8	524	-522	6	6	10	381	402	4	4	12	467	498	0	2	14	288	276
1	1	3	1349	-1373	0	4	8	813	804	2	8	10	332	-326	2	6	12	316	-305	2	2	14	341	368
1	3	3	183	-163	2	4	8	34	21	4	8	10	41	11	4	6	12	50	17	2	4	14	290	-283
3	3	3	1126	1156	4	4	8	1525	1536	6	8	10	273	266	6	6	12	268	263	4	4	14	55	4
0	0	4	1490	1515	2	6	8	422	417	8	8	10	31	19	0	8	12	421	448	0	6	14	296	-289
2	2	4	786	795	4	6	8	51	16	0	10	10	327	-324	2	8	12	54	34	2	6	14	309	339
0	4	4	2284	2060	6	6	8	582	-377	2	10	10	343	365	4	8	12	917	950	4	6	14	233	223
2	4	4	35	19	0	8	8	1299	1319	4	10	10	245	238	6	8	12	34	30	6	6	14	278	314
4	4	4	1061	1064	2	8	8	43	31	6	10	10	302	336	8	8	12	327	373	2	8	14	237	232
1	1	5	1307	1313	4	8	8	540	565	8	10	10	264	-267	2	10	12	251	245	4	8	14	29	7
1	3	5	227	-223	6	8	8	41	26	10	10	10	248	292	4	10	12	44	13	6	8	14	246	-242
3	3	5	1058	-1075	8	8	8	1023	1046	1	1	11	608	-599	6	10	12	247	-244	8	8	14	60	12
1	5	5	259	252	1	1	9	190	192	1	3	11	56	-42	8	10	12	40	22	0	10	14	196	182
3	5	5	992	-993	1	3	9	791	-799	3	3	11	536	528	0	12	12	765	803	2	10	14	260	294
5	5	5	948	931	3	3	9	114	-135	1	5	11	59	-68	2	12	12	25	40	4	10	14	255	-249
0	2	6	671	666	1	5	9	768	766	3	5	11	516	-527	4	12	12	294	343	1	1	15	51	-29
2	2	6	750	742	3	5	9	148	-155	5	5	11	502	-518	6	12	12	39	35	1	3	15	378	-386
2	4	6	594	-598	5	5	9	181	179	1	7	11	472	-471	1	1	13	581	583	3	3	15	43	10
4	4	6	28	12	1	7	9	102	-111	3	7	11	27	10	1	3	13	103	-123	1	5	15	372	-387
0	6	6	554	-545	3	7	9	579	-598	5	7	11	37	-41	3	3	13	509	-530	3	5	15	22	-31
2	6	6	603	614	5	7	9	569	-582	7	7	11	389	380	1	5	13	136	140	5	5	15	57	-41
4	6	6	452	443	7	7	9	41	-73	1	9	11	456	-470	3	5	13	514	-522	1	7	15	37	-13
6	6	6	507	518	1	9	9	155	155	3	9	11	52	-62	5	5	13	518	523	3	7	15	322	325
1	1	7	134	-121	3	9	9	570	-577	5	9	11	62	-72	1	7	13	455	-477	5	7	15	318	-335
1	3	7	890	-886	5	9	9	578	577	7	9	11	369	-401	3	7	13	62	-88	7	7	15	29	-5
3	3	7	79	55	7	9	9	88	-101	9	9	11	370	-391	5	7	13	80	-95	1	9	15	48	-42
1	5	7	825	-835	9	9	9	145	143	3	11	11	357	352	7	7	13	370	-408	3	9	15	313	-338
3	5	7	105	-100	0	2	10	445	-435	5	11	11	346	-364	1	9	13	479	476	0	0	16	835	868
5	5	7	119	-126	2	2	10	512	519	7	11	11	44	-7	3	9	13	108	-111	2	2	16	248	-240
1	7	7	57	-50	2	4	10	384	379	9	11	11	44	-39	5	9	13	126	130	0	4	16	333	370
3	7	7	626	614	4	4	10	33	7	0	0	12	550	563	7	9	13	382	-397	2	4	16	43	19
5	7	7	606	-607	0	6	10	340	333	2	2	12	345	337	1	11	13	52	-68	4	4	16	766	800

Anhang B

Für den Strukturfaktor gilt:

$$F(\vec{h}) = \sum_k f_k(\vec{h})\ T_k(\vec{h}).e^{-2\pi i\vec{h}\vec{r}}$$

$T_k(\vec{h}) = e^{-W_k(\vec{h})}$ wird als Temperaturfaktor bezeichnet.

Für den isotropen Fall gilt:

$$W_k = 8\pi^2.\bar{u}^2$$

mit $\bar{u}$= mittlere Auslenkung der Atome im Gitter.

Nach DEBYE gilt:

$$\bar{u}^2 = C.T \qquad T=\text{absolute Temperatur}$$

Daraus folgt: $W_k = 8\pi^2 C.T$ und $T_k(\vec{h}) = e^{-C_1.T}$

mit $C_1 = 8\pi^2.C$

Aus vier Intensitätswerten(vier verschiedenen Temperaturen) wurde mit Hilfe der Formel $C_1 = -\frac{\ln I_1/I_2}{T_1 - T_2}$ ein Durchschnittswert von C_1 bestimmt ($C_1 = 4{,}212.\ 10^{-4}$).

Die gemessenen integralen Intensitäten wurden mit dem Temperaturfaktor $e^{-C_1 \cdot T}$ korrigiert.
Tabelle 2 zeigt die korrigierten Intensitätswerte.

FeO Fourierkarte der x-y-Ebene bei z=0,00

Eisenatome liegen bei $(\frac{1}{2},0,0)$ und $(0,\frac{1}{2},0)$

Sauerstoffatome liegen bei $(0,0,0)$ und $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$

$X=\frac{a}{2}$ ↓

Z = 0,00 X ACROSS Y DOWN

MULTIPLIED BY 109,8488

	98	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30	32	34	36	38	40	42	44	46	48	50	52
*	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**
98*	170	177	171	154	129	100	70	43	20	2	-10	-19	-24	-25	-21	-9	12	49	107	189	298	431	578	725	850	936	968	939
0*	177	183	177	159	134	103	73	45	21	3	-9	-18	-22	-23	-18	-6	16	55	115	201	313	450	601	752	880	968	999	968
2*	171	177	170	153	128	99	69	42	19	2	-10	-18	-22	-22	-17	-5	17	56	114	198	307	440	586	731	855	939	968	936
4*	153	159	153	137	114	87	60	35	14	-1	-12	-19	-23	-22	-17	-6	15	50	105	181	281	403	536	668	780	855	880	850
6*	127	132	126	113	93	69	46	25	7	-6	-15	-21	-24	-24	-19	-9	9	40	87	154	240	345	459	572	667	730	751	726
8*	97	100	96	84	68	49	30	13	-1	-12	-19	-24	-26	-26	-22	-13	2	27	66	120	190	279	367	458	534	584	599	577
10*	66	68	65	56	43	29	14	0	-10	-18	-24	-27	-29	-28	-25	-18	-6	13	43	84	138	203	273	341	399	436	447	428
12*	37	39	36	29	20	10	0	-10	-18	-24	-28	-31	-32	-31	-29	-24	-15	0	21	51	90	136	186	235	276	302	309	295
14*	13	14	12	8	1	-5	-13	-19	-25	-29	-32	-33	-34	-34	-32	-29	-22	-12	1	22	49	80	114	147	174	191	195	186
16*	-5	-4	-6	-9	-13	-18	-22	-27	-30	-33	-35	-36	-36	-36	-35	-33	-29	-22	-13	0	16	36	58	79	96	106	108	101
18*	-19	-18	-19	-21	-23	-26	-30	-32	-34	-36	-37	-38	-38	-38	-37	-36	-33	-30	-24	-16	-6	5	18	31	41	46	47	42
20*	-28	-27	-28	-29	-30	-32	-34	-36	-37	-38	-39	-39	-39	-39	-39	-38	-37	-35	-32	-27	-21	-15	-7	0	4	7	7	4
22*	-33	-32	-32	-33	-34	-35	-37	-38	-39	-39	-40	-40	-40	-40	-40	-39	-39	-38	-36	-34	-31	-27	-23	-19	-17	-15	-16	-18
24*	-34	-33	-33	-33	-34	-35	-37	-38	-39	-40	-40	-40	-40	-40	-40	-40	-40	-39	-39	-38	-36	-34	-32	-30	-28	-28	-28	-29
26*	-29	-28	-28	-28	-30	-32	-34	-36	-38	-39	-39	-40	-40	-40	-40	-40	-40	-40	-40	-39	-38	-37	-35	-34	-33	-33	-33	-34
28*	-18	-16	-15	-17	-19	-23	-27	-31	-34	-36	-38	-39	-39	-40	-40	-40	-40	-40	-39	-39	-38	-37	-35	-34	-33	-32	-32	-33
30*	4	7	7	4	0	-7	-15	-21	-27	-32	-35	-37	-38	-39	-39	-39	-39	-39	-38	-37	-36	-34	-32	-30	-29	-28	-27	-28
32*	42	47	46	41	31	18	5	-6	-16	-24	-30	-33	-36	-37	-38	-38	-38	-37	-36	-34	-32	-30	-26	-23	-21	-19	-18	-19
34*	101	108	106	96	79	58	36	16	0	-13	-22	-29	-33	-35	-36	-36	-36	-35	-33	-30	-27	-22	-18	-13	-9	-6	-4	-3
36*	184	195	191	174	147	114	80	49	22	1	-12	-22	-29	-32	-34	-34	-33	-32	-29	-25	-19	-13	-5	1	8	12	14	13
38*	295	309	302	276	235	186	136	90	51	21	0	-15	-24	-29	-31	-32	-31	-28	-24	-18	-10	0	10	20	29	36	39	37
40*	428	447	436	399	341	273	203	138	84	43	13	-6	-18	-25	-28	-29	-27	-24	-18	-10	0	14	29	43	56	65	68	66
42*	577	599	584	534	458	367	275	190	120	66	27	2	-13	-22	-26	-26	-24	-19	-12	-1	13	30	49	68	84	96	100	97
44*	724	751	730	667	572	459	345	240	154	87	40	9	-9	-19	-24	-24	-21	-15	-6	7	25	46	69	93	113	126	132	127
46*	850	880	855	780	668	536	403	281	181	105	50	15	-6	-17	-22	-23	-19	-12	-1	14	35	60	87	114	137	153	159	153
48*	936	968	939	855	734	586	440	307	198	114	56	17	-5	-17	-22	-22	-18	-10	2	19	42	69	99	128	153	170	177	171
50*	968	999	968	880	752	601	450	313	201	115	55	16	-6	-18	-23	-22	-18	-9	3	21	45	73	103	134	159	176	183	177
52*	939	968	936	850	725	578	431	298	185	107	49	12	-9	-21	-23	-24	-19	-10	2	20	43	70	100	129	154	171	177	170

$Y=\frac{a}{2}$ →

FeO Fourierkarte der x-y-Ebene bei Z=0,25

Z = .25 X ACROSS Y DOWN

MULTIPLIED BY 109,8488

$X=\frac{a}{2}$

	98	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30	32	34	36	38	40	42	44	46	48	50	52
*	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**
98*	-32	-33	-34	-36	-38	-41	-44	-46	-48	-50	-51	-52	-53	-53	-53	-53	-53	-52	-51	-49	-47	-44	-41	-38	-36	-34	-33	-32
0*	-32	-32	-33	-35	-38	-41	-44	-46	-49	-50	-52	-53	-53	-53	-53	-53	-53	-52	-50	-49	-46	-44	-41	-38	-35	-33	-32	-32
2*	-32	-33	-34	-36	-38	-41	-44	-47	-49	-51	-52	-53	-53	-53	-53	-53	-52	-51	-50	-48	-46	-44	-41	-38	-36	-34	-33	-32
4*	-34	-34	-35	-37	-40	-42	-45	-48	-50	-51	-52	-53	-53	-53	-53	-52	-52	-51	-50	-48	-46	-44	-41	-39	-37	-35	-34	-33
6*	-35	-36	-37	-39	-41	-44	-46	-48	-50	-51	-52	-53	-53	-52	-52	-52	-51	-50	-49	-48	-46	-44	-42	-40	-38	-36	-35	-35
8*	-37	-38	-39	-41	-43	-45	-47	-49	-51	-52	-52	-52	-52	-51	-51	-50	-50	-49	-48	-47	-46	-45	-43	-41	-40	-38	-37	-37
10*	-39	-40	-41	-43	-45	-46	-48	-50	-51	-51	-51	-51	-50	-50	-49	-49	-48	-48	-47	-47	-46	-45	-44	-42	-41	-40	-39	-39
12*	-41	-41	-43	-44	-46	-47	-49	-50	-51	-51	-50	-50	-49	-48	-47	-47	-46	-46	-46	-46	-45	-45	-44	-43	-42	-42	-41	-41
14*	-42	-43	-44	-45	-47	-48	-49	-50	-50	-49	-49	-48	-47	-46	-45	-44	-44	-44	-44	-45	-45	-44	-44	-44	-43	-43	-42	-42
16*	-43	-43	-44	-46	-47	-48	-48	-49	-49	-48	-47	-45	-44	-43	-42	-42	-42	-42	-43	-43	-44	-44	-44	-44	-44	-43	-43	-43
18*	-43	-44	-45	-45	-46	-47	-48	-48	-47	-46	-44	-43	-41	-40	-39	-39	-39	-40	-41	-42	-42	-43	-43	-44	-44	-43	-43	-43
20*	-43	-44	-44	-45	-46	-46	-46	-46	-45	-44	-42	-40	-39	-37	-36	-36	-37	-38	-39	-40	-41	-42	-43	-43	-43	-43	-43	-43
22*	-43	-44	-44	-44	-45	-45	-45	-45	-44	-42	-40	-38	-36	-35	-34	-34	-35	-36	-38	-39	-41	-42	-42	-43	-43	-43	-43	-43
24*	-43	-43	-44	-44	-44	-44	-44	-43	-42	-41	-39	-37	-35	-34	-33	-33	-34	-35	-37	-39	-40	-41	-42	-42	-43	-43	-43	-43
26*	-44	-43	-43	-43	-43	-43	-43	-42	-41	-40	-38	-36	-34	-33	-33	-33	-34	-35	-37	-39	-40	-41	-42	-42	-43	-43	-43	-43
28*	-44	-44	-43	-43	-43	-43	-42	-42	-41	-40	-38	-36	-35	-34	-33	-34	-35	-36	-37	-39	-40	-41	-42	-42	-43	-43	-43	-43
30*	-44	-44	-43	-43	-43	-42	-42	-42	-41	-40	-39	-37	-36	-35	-35	-35	-36	-37	-38	-40	-41	-41	-42	-42	-43	-43	-43	-43
32*	-45	-44	-43	-43	-42	-42	-42	-42	-42	-41	-40	-39	-38	-38	-37	-38	-38	-39	-40	-41	-41	-42	-42	-42	-43	-43	-43	-43
34*	-44	-43	-43	-42	-42	-42	-42	-43	-43	-42	-42	-41	-41	-40	-40	-40	-40	-41	-41	-42	-42	-42	-42	-42	-42	-43	-43	-43
36*	-44	-43	-42	-42	-42	-42	-42	-43	-43	-44	-44	-44	-43	-43	-43	-43	-43	-43	-43	-43	-42	-42	-42	-42	-42	-42	-42	-43
38*	-43	-41	-41	-41	-41	-41	-42	-43	-44	-45	-45	-46	-46	-46	-45	-45	-45	-44	-44	-43	-43	-42	-41	-41	-41	-41	-41	-42
40*	-41	-40	-39	-39	-40	-41	-42	-43	-45	-46	-47	-47	-48	-48	-48	-47	-47	-46	-45	-44	-43	-41	-40	-39	-39	-39	-39	-40
42*	-39	-38	-37	-37	-38	-40	-41	-43	-45	-47	-48	-49	-49	-49	-49	-49	-48	-47	-46	-44	-42	-41	-39	-38	-37	-37	-37	-38
44*	-37	-36	-35	-36	-37	-39	-41	-43	-45	-47	-49	-50	-50	-51	-51	-50	-49	-48	-46	-44	-42	-40	-38	-37	-35	-35	-35	-36
46*	-35	-34	-34	-34	-36	-38	-40	-43	-45	-47	-49	-50	-51	-52	-52	-51	-50	-49	-47	-44	-42	-39	-37	-35	-34	-33	-34	-35
48*	-34	-33	-32	-33	-35	-37	-39	-42	-45	-47	-49	-51	-52	-52	-52	-52	-51	-49	-47	-44	-42	-39	-37	-34	-33	-32	-33	-34
50*	-33	-32	-32	-33	-36	-36	-39	-42	-45	-47	-49	-51	-52	-52	-52	-52	-51	-49	-47	-45	-42	-39	-36	-34	-33	-32	-32	-33
52*	-34	-33	-32	-33	-34	-37	-39	-42	-44	-47	-49	-51	-52	-52	-52	-52	-51	-49	-47	-45	-42	-39	-37	-35	-33	-32	-33	-34

$Y=\frac{a}{2}$

$(\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4})$

FeO Fourierkarte der x-y-Ebene bei z=0,50

Eisenatome liegen bei $(0,0,\frac{1}{2})$ und $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$

Sauerstoffatome liegen bei $(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2})$ und $(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2})$

$X=\frac{a}{2}$

$Y=\frac{a}{2}$

Z = .50 X ACROSS Y DOWN

MULTIPLIED BY 109,8488

	98	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30	32	34	36	38	40	42	44	46	48	50	52
*	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**
98*	936	968	939	855	731	584	440	307	198	114	56	17	-5	-17	-22	-22	-18	-10	2	19	42	69	99	128	153	170	177	171
0*	968	999	968	880	752	601	460	313	201	115	55	16	-6	-18	-23	-22	-18	-9	3	21	45	73	103	134	159	175	183	177
2*	939	968	936	850	725	578	431	298	189	107	49	12	-9	-21	-25	-24	-19	-10	2	20	43	70	100	129	154	171	177	170
4*	855	880	850	771	655	521	386	264	165	90	38	4	-14	-24	-27	-26	-21	-13	-1	15	36	61	89	116	138	153	159	153
6*	730	751	724	654	554	438	322	217	132	67	23	-4	-21	-28	-31	-29	-24	-17	-6	8	27	48	72	95	115	127	132	126
8*	584	599	577	520	438	343	249	166	95	43	7	-15	-27	-33	-34	-32	-28	-21	-12	0	15	33	52	71	87	97	100	96
10*	436	447	428	384	321	248	176	111	58	18	-8	-24	-33	-37	-38	-36	-32	-26	-18	-9	3	17	31	46	58	66	68	65
12*	302	309	295	262	216	163	110	63	25	-2	-21	-33	-39	-41	-41	-39	-35	-31	-25	-17	-8	1	12	23	31	37	39	36
14*	191	195	184	161	129	93	57	24	0	-20	-32	-40	-43	-44	-43	-41	-38	-35	-30	-25	-18	-11	-3	3	9	13	14	12
16*	106	108	101	85	64	40	16	-3	-20	-32	-40	-44	-46	-46	-45	-43	-41	-38	-35	-31	-27	-22	-16	-11	-8	-5	-4	-6
18*	46	47	42	32	19	4	-10	-23	-33	-40	-45	-47	-48	-48	-47	-45	-43	-41	-39	-36	-33	-30	-26	-23	-20	-19	-18	-19
20*	7	7	4	-1	-10	-19	-27	-35	-41	-45	-48	-49	-49	-49	-48	-47	-45	-44	-42	-40	-38	-36	-33	-31	-29	-28	-27	-28
22*	-15	-16	-18	-22	-26	-32	-37	-41	-45	-47	-49	-49	-49	-49	-49	-48	-47	-46	-45	-43	-42	-40	-38	-36	-34	-33	-32	-32
24*	-28	-28	-29	-32	-35	-38	-41	-44	-46	-48	-49	-49	-49	-49	-49	-49	-48	-48	-47	-45	-44	-42	-39	-37	-35	-34	-33	-33
26*	-33	-33	-34	-35	-37	-39	-42	-44	-45	-47	-48	-48	-49	-49	-49	-49	-49	-49	-48	-46	-44	-41	-38	-35	-32	-29	-28	-28
28*	-32	-32	-33	-34	-36	-38	-40	-42	-43	-45	-46	-47	-48	-49	-49	-49	-49	-49	-47	-45	-41	-37	-32	-26	-22	-18	-16	-15
30*	-28	-27	-28	-29	-31	-33	-36	-38	-40	-42	-44	-45	-47	-48	-49	-49	-49	-48	-45	-41	-35	-27	-19	-10	-1	4	7	7
32*	-19	-18	-19	-20	-23	-26	-30	-33	-36	-39	-41	-43	-45	-47	-48	-48	-47	-45	-40	-33	-23	-10	4	19	32	42	47	46
34*	-6	-4	-5	-8	-11	-16	-22	-27	-31	-35	-38	-41	-43	-45	-46	-46	-46	-40	-32	-20	-3	16	40	64	85	101	108	106
36*	12	14	13	9	3	-3	-11	-18	-25	-30	-35	-38	-41	-43	-44	-43	-40	-32	-20	0	24	57	93	129	161	184	195	191
38*	36	39	37	31	23	12	1	-8	-17	-25	-31	-35	-39	-41	-41	-39	-33	-21	-2	25	63	110	163	215	262	295	309	302
40*	65	68	66	58	46	31	17	3	-5	-18	-26	-32	-36	-38	-37	-33	-24	-8	18	58	111	176	248	321	384	428	447	436
42*	96	100	97	87	71	52	33	15	0	-12	-21	-28	-32	-34	-33	-27	-15	7	43	95	164	249	343	438	520	577	599	584
44*	126	132	127	115	93	72	48	27	8	-6	-17	-24	-29	-31	-28	-21	-4	23	67	132	217	322	438	554	654	724	751	730
46*	153	159	153	138	116	89	61	36	15	-1	-13	-21	-26	-27	-24	-14	4	38	90	165	264	386	521	655	771	850	880	855
48*	170	177	171	154	129	100	70	43	20	2	-10	-19	-24	-25	-21	-9	12	49	107	189	298	431	578	725	850	928	968	959
50*	177	183	177	159	134	103	73	45	21	3	-9	-18	-22	-23	-18	-6	16	55	115	201	313	450	601	752	880	968	999	988
52*	171	177	170	153	128	99	69	42	19	2	-10	-18	-22	-22	-17	-5	17	56	114	198	307	440	586	731	855	939	968	956

Differenzfourierkarte der x-y-Ebene bei z=0.25

Z = .25 X ACROSS Y DOWN

MULTIPLIED BY 363.6280

In (1/4,1/4,1/4) liegt eine Tetraederlücke.
Um die Elektronendichte zu erhalten sind die
Zahlenwerte durch 360 zu dividieren.

$X = \frac{a}{2}$

	98	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30	32	34	36	38	40	42	44	46	48	50	52
*	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**
98*	53	43	29	13	-5	-24	-45	-65	-85	-103	-119	-132	-141	-147	-149	-147	-141	-130	-115	-97	-77	-55	-32	-10	9	27	42	52
0*	53	44	30	12	-6	-27	-48	-70	-90	-109	-124	-136	-144	-148	-148	-144	-136	-124	-109	-90	-70	-48	-27	-6	12	30	44	53
2*	52	42	27	9	-10	-32	-55	-77	-97	-115	-130	-141	-147	-149	-147	-141	-132	-119	-103	-85	-65	-45	-24	-5	13	29	43	53
4*	47	37	22	3	-18	-40	-64	-86	-106	-123	-136	-145	-149	-149	-148	-138	-127	-114	-98	-81	-62	-43	-24	-6	10	26	39	49
6*	41	30	14	-5	-27	-50	-74	-96	-115	-130	-141	-147	-149	-147	-141	-132	-121	-108	-93	-76	-59	-42	-25	-8	7	21	34	43
8*	34	23	6	-14	-37	-61	-84	-106	-123	-136	-145	-148	-146	-141	-133	-123	-112	-99	-86	-71	-56	-40	-25	-11	3	16	27	36
10*	28	16	-1	-22	-46	-70	-93	-113	-129	-139	-144	-143	-138	-130	-121	-110	-99	-88	-76	-63	-51	-38	-25	-12	0	11	22	30
12*	23	10	-7	-29	-52	-76	-98	-117	-130	-137	-137	-133	-124	-113	-102	-91	-81	-72	-63	-53	-43	-33	-22	-12	-1	8	17	24
14*	19	7	-10	-31	-55	-78	-99	-115	-124	-127	-124	-115	-102	-89	-76	-66	-58	-52	-46	-41	-34	-26	-18	-9	-1	7	14	20
16*	17	6	-10	-31	-53	-75	-93	-107	-113	-112	-104	-90	-74	-59	-46	-37	-31	-29	-28	-26	-23	-18	-12	-5	1	8	14	18
18*	16	7	-7	-26	-46	-66	-82	-93	-96	-91	-78	-61	-42	-25	-12	-5	-3	-5	-8	-10	-11	-9	-5	0	5	10	15	18
20*	16	9	-3	-15	-36	-54	-67	-75	-75	-67	-51	-31	-9	8	20	24	23	17	9	3	0	0	1	4	9	13	16	18
22*	14	11	2	-10	-24	-39	-50	-56	-53	-43	-25	-3	18	36	47	49	44	35	24	15	8	6	6	9	13	16	18	19
24*	12	12	7	-1	-12	-24	-33	-37	-34	-23	-5	16	37	54	64	64	57	46	33	22	14	11	11	13	16	18	19	19
26*	7	12	12	7	-1	-10	-18	-22	-19	-9	6	26	46	61	69	68	60	48	35	24	17	13	13	15	17	19	19	18
28*	2	11	14	13	8	0	-7	-11	-10	-3	9	25	41	54	60	59	52	42	31	22	16	14	14	16	18	19	18	16
30*	-3	9	16	17	14	8	0	-5	-7	-4	3	14	26	36	40	40	35	28	21	16	13	13	15	17	18	18	16	13
32*	-7	7	16	20	19	13	4	-4	-10	-12	-9	-3	3	9	13	14	13	10	8	8	9	12	15	18	19	18	15	10
34*	-10	6	17	23	22	15	5	-5	-15	-22	-26	-25	-23	-19	-16	-13	-11	-8	-5	0	6	12	17	20	20	18	14	8

$Y = \frac{a}{4}$

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR WUESTIT (FeO)

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
2	0	0	140	139	6	6	0	32	31	3	-7	1	26	-25	5	-1	1	47	-47	3	5	1	41	-39
4	0	0	100	96	8	6	0	21	21	5	-7	1	22	-21	7	-1	1	29	-29	5	5	1	30	-29
6	0	0	54	57	-8	8	0	16	15	7	-7	1	17	-15	9	-1	1	20	-18	7	5	1	21	-20
8	0	0	37	35	-6	8	0	22	21	9	-7	1	12	-10	11	-1	1	12	-11	9	5	1	14	-13
10	0	0	21	21	-4	8	0	29	28	-9	-5	1	15	-13	-11	1	1	12	-11	-9	7	1	11	-10
10	2	0	21	20	-2	8	0	31	33	-7	-5	1	21	-20	-9	1	1	19	-18	-7	7	1	17	-15
-8	2	0	33	33	0	8	0	35	35	-5	-5	1	31	-29	-7	1	1	30	-29	-5	7	1	22	-20
-6	2	0	53	52	2	8	0	32	33	-3	-5	1	42	-39	-5	1	1	49	-47	-3	7	1	25	-26
-4	2	0	81	84	4	8	0	29	28	-1	-5	1	49	-47	-3	1	1	78	-77	-1	7	1	27	-29
-2	2	0	118	128	6	8	0	20	21	1	-5	1	46	-47	-1	1	1	87	-98	1	7	1	29	-29
0	2	0	140	139	8	8	0	14	15	3	-5	1	39	-39	1	1	1	87	-98	3	7	1	26	-26
2	2	0	135	128	-4	10	0	17	17	5	-5	1	30	-29	3	1	1	74	-77	5	7	1	21	-20
4	2	0	86	84	-2	10	0	19	20	7	-5	1	23	-20	5	1	1	47	-47	7	7	1	15	-15
6	2	0	54	52	0	10	0	19	21	9	-5	1	15	-13	7	1	1	29	-29	9	7	1	10	-10
8	2	0	33	33	2	10	0	18	20	-11	-3	1	11	-10	9	1	1	18	-18	-7	9	1	11	-10
10	2	0	20	20	4	10	0	15	17	-9	-3	1	17	-16	11	1	1	12	-11	-5	9	1	15	-13
10	4	0	18	17	-3	-11	1	9	-10	-7	-3	1	26	-26	-11	3	1	11	-10	-3	9	1	17	-16
-8	4	0	30	28	-1	-11	1	11	-11	-5	-3	1	39	-39	-9	3	1	18	-16	-1	9	1	17	-18
-6	4	0	43	42	1	-11	1	11	-11	-3	-3	1	63	-59	-7	3	1	27	-26	1	9	1	17	-18
-4	4	0	62	62	3	-11	1	10	-10	-1	-3	1	80	-77	-5	3	1	39	-39	3	9	1	16	-16
-2	4	0	82	84	-7	-9	1	10	-10	1	-3	1	73	-77	-3	3	1	56	-59	5	9	1	13	-13
0	4	0	103	96	-5	-9	1	13	-13	3	-3	1	56	-59	-1	3	1	71	-77	7	9	1	9	-10
2	4	0	89	84	-3	-9	1	17	-16	5	-3	1	39	-39	1	3	1	79	-77	-3	11	1	10	-10
4	4	0	67	62	-1	-9	1	17	-18	7	-3	1	27	-26	3	3	1	62	-59	-1	11	1	10	-11
6	4	0	42	42	1	-9	1	19	-18	9	-3	1	18	-16	5	3	1	39	-39	1	11	1	10	-11
8	4	0	29	28	3	-9	1	17	-16	11	-3	1	11	-10	7	3	1	26	-26	3	11	1	9	-10
10	4	0	17	17	5	-9	1	15	-13	-11	-1	1	11	-11	9	3	1	17	-16	-4	-10	2	15	16
-8	6	0	23	21	7	-9	1	11	-10	-9	-1	1	19	-13	11	3	1	10	-10	-2	-10	2	17	19
-6	6	0	33	31	-9	-7	1	10	-10	-7	-1	1	30	-29	-9	5	1	15	-13	0	-10	2	20	20
-4	6	0	42	42	-7	-7	1	16	-15	-5	-1	1	50	-47	-7	5	1	22	-20	2	-10	2	19	19
-2	6	0	52	52	-5	-7	1	22	-20	-3	-1	1	81	-77	-5	5	1	30	-29	4	-10	2	17	16
0	6	0	54	57	-3	-7	1	27	-26	-1	-1	1	97	-98	-3	5	1	37	-39	-8	-8	2	13	14
2	6	0	54	52	-1	-7	1	29	-29	1	-1	1	81	-98	-1	5	1	45	-47	-6	-8	2	20	20
4	6	0	43	42	1	-7	1	29	-29	3	-1	1	69	-77	1	5	1	49	-47	-4	-8	2	26	26

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
-2	-8	2	31	31	6	-2	2	48	48	8	4	2	25	26	-5	-7	3	20	-18	3	-1	3	57	-59
0	-8	2	31	33	8	-2	2	31	31	10	4	2	16	16	-3	-7	3	23	-23	5	-1	3	37	-39
2	-8	2	31	31	10	-2	2	20	19	-8	6	2	22	20	-1	-7	3	26	-26	7	-1	3	27	-26
4	-8	2	27	26	-10	0	2	21	20	-6	6	2	30	29	1	-7	3	26	-26	9	-1	3	18	-16
6	-8	2	22	20	-8	0	2	33	33	-4	6	2	40	40	3	-7	3	24	-23	11	-1	3	10	-10
8	-8	2	15	14	-6	0	2	58	52	-2	6	2	44	49	5	-7	3	21	-18	-11	1	3	11	-10
-8	-6	2	21	20	-4	0	2	92	84	0	6	2	52	52	7	-7	3	15	-13	-9	1	3	18	-16
-6	-6	2	30	29	-2	0	2	136	128	2	6	2	49	49	-9	-5	3	14	-12	-7	1	3	27	-26
-4	-6	2	43	40	0	0	2	146	139	4	6	2	41	40	-7	-5	3	21	-18	-5	1	3	41	-39
-2	-6	2	49	48	2	0	2	110	128	6	6	2	28	29	-5	-5	3	28	-26	-3	1	3	63	-59
0	-6	2	52	52	4	0	2	79	84	8	6	2	20	20	-3	-5	3	36	-34	-1	1	3	81	-77
2	-6	2	47	48	6	0	2	53	52	-8	8	2	15	14	-1	-5	3	40	-39	1	1	3	70	-77
4	-6	2	43	40	8	0	2	33	33	-6	8	2	21	20	1	-5	3	39	-39	3	1	3	53	-59
6	-6	2	31	29	10	0	2	21	20	-4	8	2	26	26	3	-5	3	34	-34	5	1	3	38	-39
8	-6	2	23	20	-10	2	2	20	19	-2	8	2	29	31	5	-5	3	27	-26	7	1	3	26	-26
10	-4	2	17	16	-8	2	2	33	31	0	8	2	28	33	7	-5	3	20	-18	9	1	3	18	-16
-8	-4	2	27	26	-6	2	2	48	48	2	8	2	31	31	9	-5	3	14	-12	11	1	3	11	-10
-6	-4	2	43	40	-4	2	2	79	75	4	8	2	25	26	-9	-3	3	17	-15	-9	3	3	16	-15
-4	-4	2	61	57	-2	2	2	101	111	6	8	2	19	20	-7	-3	3	25	-23	-7	3	3	24	-23
-2	-4	2	84	75	0	2	2	133	128	8	8	2	12	14	-5	-3	3	37	-34	-5	3	3	34	-34
0	-4	2	84	84	2	2	2	105	111	-4	10	2	16	16	-3	-3	3	53	-47	-3	3	3	47	-47
2	-4	2	76	75	4	2	2	77	75	-2	10	2	17	19	-1	-3	3	63	-59	-1	3	3	58	-59
4	-4	2	54	57	6	2	2	47	48	0	10	2	17	20	1	-3	3	58	-59	1	3	3	58	-59
6	-4	2	42	40	8	2	2	32	31	2	10	2	16	19	3	-3	3	46	-47	3	3	3	46	-47
8	-4	2	28	26	10	2	2	18	19	4	10	2	13	14	5	-3	3	35	-34	5	3	3	33	-34
10	-4	2	18	16	-10	4	2	17	16	-1	-11	3	10	-10	7	-3	3	24	-23	7	3	3	23	-23
10	-2	2	19	19	-8	4	2	27	26	1	-11	3	10	-10	9	-3	3	17	-15	9	3	3	16	-15
-8	-2	2	33	31	-6	4	2	41	40	-5	-9	3	12	-12	-11	-1	3	11	-10	-9	5	3	14	-12
-6	-2	2	50	48	-4	4	2	54	57	-3	-9	3	15	-15	-9	-1	3	18	-16	-7	5	3	20	-18
-4	-2	2	85	75	-2	4	2	71	75	-1	-9	3	16	-16	-7	-1	3	28	-26	-5	5	3	25	-26
-2	-2	2	115	111	0	4	2	85	84	1	-9	3	16	-16	-5	-1	3	44	-39	-3	5	3	31	-34
0	-2	2	133	128	2	4	2	82	75	3	-9	3	16	-15	-3	-1	3	68	-59	-1	5	3	35	-39
2	-2	2	100	111	4	4	2	56	57	5	-9	3	14	-12	-1	-1	3	85	-77	1	5	3	40	-39
4	-2	2	74	75	6	4	2	39	40	-7	-7	3	15	-13	1	-1	3	69	-77	3	5	3	34	-34

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
5	5	3	25	-26	-2	-6	4	42	40	2	0	4	78	84	6	6	4	22	25	3	-5	5	27	-26
7	5	3	18	-18	0	-6	4	41	42	4	0	4	58	62	8	6	4	16	17	5	-5	5	23	-20
9	5	3	12	-12	2	-6	4	41	40	6	0	4	41	43	-6	8	4	17	17	7	-5	5	17	-15
-7	7	3	15	-13	4	-6	4	34	33	8	0	4	29	28	-4	8	4	22	22	9	-5	5	12	-10
-5	7	3	19	-18	6	-6	4	27	25	10	0	4	17	17	-2	8	4	23	26	-9	-3	5	14	-12
-3	7	3	22	-23	8	-6	4	19	17	-10	2	4	17	16	0	8	4	24	28	-7	-3	5	22	-18
-1	7	3	23	-26	-10	-4	4	14	14	-8	2	4	27	26	2	8	4	24	26	-5	-3	5	30	-26
1	7	3	25	-26	-8	-4	4	25	22	-6	2	4	41	40	4	8	4	20	22	-3	-3	5	37	-34
3	7	3	23	-23	-6	-4	4	35	33	-4	2	4	58	57	6	8	4	14	17	-1	-3	5	41	-39
5	7	3	19	-18	-4	-4	4	51	45	-2	2	4	84	73	-4	10	4	12	14	1	-3	5	41	-39
7	7	3	13	-13	-2	-4	4	59	57	0	2	4	85	84	-2	10	4	15	16	3	-3	5	33	-34
-5	9	3	12	-12	0	-4	4	64	62	2	2	4	69	73	0	10	4	14	17	5	-3	5	26	-26
-3	9	3	14	-15	2	-4	4	55	57	4	2	4	51	57	2	10	4	14	16	7	-3	5	21	-18
-1	9	3	14	-16	4	-4	4	47	45	6	2	4	38	40	4	10	4	10	14	9	-3	5	14	-12
1	9	3	15	-16	6	-4	4	35	33	8	2	4	25	26	-5	-9	5	10	-10	-9	-1	5	15	-13
3	9	3	14	-15	8	-4	4	25	22	10	2	4	17	16	-3	-9	5	13	-12	-7	-1	5	23	-20
5	9	3	11	-12	10	-4	4	15	14	-10	4	4	14	14	-1	-9	5	15	-13	-5	-1	5	34	-29
-1	11	3	9	-10	-10	-2	4	18	16	-8	4	4	23	22	1	-9	5	15	-13	-3	-1	5	44	-39
1	11	3	8	-10	-8	-2	4	28	26	-6	4	4	33	33	3	-9	5	13	-12	-1	-1	5	50	-47
-4	-10	4	13	14	-6	-2	4	46	40	-4	4	4	46	45	5	-9	5	11	-10	1	-1	5	45	-47
-2	-10	4	16	16	-4	-2	4	64	57	-2	4	4	54	57	-7	-7	5	12	-11	3	-1	5	37	-39
0	-10	4	17	17	-2	-2	4	88	75	0	4	4	66	62	-5	-7	5	16	-15	5	-1	5	29	-29
2	-10	4	17	16	0	-2	4	85	84	2	4	4	53	57	-3	-7	5	20	-18	7	-1	5	22	-20
4	-10	4	14	14	2	-2	4	75	75	4	4	4	43	43	-1	-7	5	22	-20	9	-1	5	15	-13
-6	-8	4	17	17	4	-2	4	54	57	6	4	4	30	33	1	-7	5	21	-20	-9	1	5	15	-13
-4	-8	4	22	22	6	-2	4	41	40	8	4	4	21	22	3	-7	5	20	-18	-7	1	5	22	-20
-2	-8	4	26	26	8	-2	4	27	26	10	4	4	13	14	5	-7	5	16	-15	-5	1	5	31	-29
0	-8	4	28	28	10	-2	4	18	16	-8	6	4	17	17	7	-7	5	13	-11	-3	1	5	44	-39
2	-8	4	26	26	-10	0	4	18	17	-6	6	4	25	23	-9	-5	5	12	-10	-1	1	5	49	-47
4	-8	4	23	22	-8	0	4	30	28	-4	6	4	31	33	-7	-5	5	17	-15	1	1	5	44	-47
6	-8	4	19	17	-6	0	4	45	42	-2	6	4	36	40	-5	-5	5	23	-20	3	1	5	36	-39
-8	-6	4	18	17	-4	0	4	71	62	0	6	4	39	42	-3	-5	5	28	-26	5	1	5	27	-29
-6	-6	4	27	25	-2	0	4	89	84	2	6	4	39	40	-1	-5	5	30	-29	7	1	5	21	-20
-4	-6	4	34	33	0	0	4	104	96	4	6	4	30	33	1	-5	5	30	-29	9	1	5	14	-13

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
-9	3	5	13	-12	-4	-8	6	17	17	0	0	6	54	52	4	8	6	14	17	9	-1	7	11	-10
-7	3	5	10	-18	-2	-8	6	21	20	2	0	6	51	52	-1	-9	7	11	-10	-9	1	7	11	-10
-5	3	5	26	-26	0	-8	6	21	21	4	0	6	39	42	1	-9	7	11	-10	-7	1	7	16	-15
-3	3	5	35	-34	2	-8	6	22	20	6	0	6	32	31	-5	-7	7	13	-11	-5	1	7	22	-20
-1	3	5	41	-39	4	-8	6	19	17	8	0	6	22	21	-3	-7	7	15	-13	-3	1	7	27	-26
1	3	5	34	-39	-6	-6	6	20	19	-8	2	6	21	20	-1	-7	7	16	-15	-1	1	7	29	-29
3	3	5	29	-34	-4	-6	6	27	25	-6	2	6	29	29	1	-7	7	17	-15	1	1	7	27	-29
5	3	5	24	-26	-2	-6	6	30	29	-4	2	6	42	40	3	-7	7	15	-13	3	1	7	24	-26
7	3	5	18	-18	0	-6	6	32	31	-2	2	6	49	49	5	-7	7	13	-11	5	1	7	20	-20
9	3	5	13	-12	2	-6	6	30	29	0	2	6	53	52	-7	-5	7	13	-11	7	1	7	16	-15
-9	5	5	11	-10	4	-6	6	26	25	2	2	6	43	43	-5	-5	7	17	-15	9	1	7	11	-10
-7	5	5	16	-15	6	-6	6	21	19	4	2	6	35	40	-3	-5	7	20	-18	-7	3	7	13	-13
-5	5	5	21	-20	-8	-4	6	19	17	6	2	6	27	29	-1	-5	7	22	-20	-5	3	7	19	-18
-3	5	5	25	-26	-6	-4	6	23	25	8	2	6	21	20	1	-5	7	21	-20	-3	3	7	23	-23
-1	5	5	28	-29	-4	-4	6	36	33	-8	4	6	17	17	3	-5	7	20	-18	-1	3	7	26	-26
1	5	5	27	-29	-2	-4	6	42	40	-6	4	6	25	29	5	-5	7	16	-15	1	3	7	23	-26
3	5	5	24	-26	0	-4	6	40	42	-4	4	6	32	33	7	-5	7	13	-11	3	3	7	19	-23
5	5	5	20	-20	2	-4	6	41	40	-2	4	6	41	40	-7	-3	7	15	-13	5	3	7	17	-18
7	5	5	14	-15	4	-4	6	34	33	0	4	6	40	42	-5	-3	7	21	-18	7	3	7	13	-13
9	5	5	10	-10	6	-4	6	27	25	2	4	6	33	40	-3	-3	7	25	-23	-7	5	7	11	-11
-7	7	5	12	-11	8	-4	6	18	17	4	4	6	28	33	-1	-3	7	26	-26	-5	5	7	15	-15
-5	7	5	15	-15	-8	-2	6	23	20	6	4	6	22	23	1	-3	7	26	-26	-3	5	7	18	-18
-3	7	5	17	-18	-6	-2	6	23	23	8	4	6	16	17	3	-3	7	24	-23	-1	5	7	20	-20
-1	7	5	18	-20	-4	-2	6	46	46	-6	6	6	18	19	5	-3	7	20	-18	1	5	7	16	-20
1	7	5	19	-20	-2	-2	6	50	48	-4	6	6	24	25	7	-3	7	15	-13	3	5	7	15	-18
3	7	5	17	-18	0	-2	6	52	52	-2	6	6	26	29	-9	-1	7	11	-10	5	5	7	12	-15
5	7	5	13	-15	2	-2	6	45	42	0	6	6	29	31	-7	-1	7	17	-15	7	5	7	10	-11
7	7	5	10	-11	4	-2	6	40	40	2	6	6	25	29	-5	-1	7	23	-20	-5	7	7	12	-11
-5	9	5	10	-10	6	-2	6	30	29	4	6	6	21	23	-3	-1	7	28	-26	-3	7	7	14	-13
-3	9	5	13	-12	8	-2	6	22	20	6	6	6	16	19	-1	-1	7	29	-29	-1	7	7	14	-15
-1	9	5	12	-13	-8	0	6	23	21	-4	8	6	16	17	1	-1	7	27	-29	1	7	7	13	-15
1	9	5	12	-13	-6	0	6	33	31	-2	8	6	19	20	3	-1	7	25	-26	3	7	7	11	-13
3	9	5	11	-12	-4	0	6	44	42	0	8	6	18	21	5	-1	7	21	-20	5	7	7	9	-11
5	9	5	8	-10	-2	0	6	56	52	2	8	6	18	20	7	-1	7	16	-15	-1	9	7	9	-10

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR WUESTIT (FeO)

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
1	9	7	8	-10	-2	0	8	33	33	0	8	8	11	13	1	1	9	17	-18	4	-2	10	16	16
-2	-8	8	14	14	0	0	8	34	35	2	8	8	9	14	3	1	9	15	-16	-4	0	10	16	17
0	-8	8	15	15	2	0	8	30	33	-1	-7	9	11	-13	5	1	9	14	-13	-2	0	10	19	20
2	-8	8	15	14	4	0	8	27	28	1	-7	9	11	-13	7	1	9	10	-10	0	0	10	19	21
-4	-6	8	17	17	6	0	8	21	21	-5	-5	9	11	-13	-5	3	9	12	-12	2	0	10	18	20
-2	-6	8	21	20	8	0	8	15	15	-3	-5	9	13	-12	-3	3	9	15	-15	4	0	10	16	17
0	-6	8	22	21	-8	2	8	13	14	-1	-5	9	14	-13	-1	3	9	16	-16	-4	2	10	15	16
2	-6	8	21	20	-6	2	8	20	20	1	-5	9	14	-13	1	3	9	14	-16	-2	2	10	17	19
4	-6	8	18	17	-4	2	8	26	26	3	-5	9	13	-12	3	3	9	13	-15	0	2	10	17	20
-6	-4	8	18	17	-2	2	8	32	31	5	-5	9	12	-10	5	3	9	11	-12	2	2	10	16	19
-4	-4	8	24	22	0	2	8	30	33	-5	-3	9	13	-12	-5	5	9	9	-10	4	2	10	14	16
-2	-4	8	26	26	2	2	8	29	31	-3	-3	9	15	-15	-3	5	9	11	-12	-4	4	10	12	14
0	-4	8	28	28	4	2	8	24	26	-1	-3	9	17	-16	-1	5	9	12	-13	-2	4	10	14	16
2	-4	8	26	26	6	2	8	20	20	1	-3	9	17	-16	1	5	9	12	-13	0	4	10	14	17
4	-4	8	23	22	8	2	8	13	14	3	-3	9	15	-15	3	5	9	10	-12	2	4	10	14	16
6	-4	8	18	17	-6	4	8	16	17	5	-3	9	13	-12	5	5	9	8	-10	4	4	10	11	14
-8	-2	8	15	14	-4	4	8	20	22	-7	-1	9	11	-10	-1	7	9	8	-10	-1	-3	11	10	-10
-6	-2	8	22	20	-2	4	8	25	26	-5	-1	9	14	-13	1	7	9	7	-10	1	-3	11	10	-10
-4	-2	8	27	26	0	4	8	25	28	-3	-1	9	17	-16	-4	-4	10	13	14	-3	-1	11	10	-10
-2	-2	8	31	31	2	4	8	21	24	-1	-1	9	17	-19	-2	-4	10	16	16	-1	-1	11	11	-11
0	-2	8	31	33	4	4	8	18	22	1	-1	9	18	-19	0	-4	10	17	17	1	-1	11	11	-11
2	-2	8	31	31	6	4	8	15	17	3	-1	9	16	-16	2	-4	10	17	16	3	-1	11	10	-10
4	-2	8	26	26	-4	6	8	16	17	5	-1	9	14	-13	4	-4	10	14	14	-3	1	11	9	-10
6	-2	8	21	20	-2	6	8	19	20	7	-1	9	11	-10	-4	-2	10	16	16	-1	1	11	10	-11
8	-2	8	14	14	0	6	8	19	21	-7	1	9	10	-10	-2	-2	10	18	19	1	1	11	10	-11
-8	0	8	15	15	2	6	8	15	20	-5	1	9	14	-13	0	-2	10	19	20	3	1	11	9	-10
-6	0	8	22	21	4	6	8	13	17	-3	1	9	16	-16	2	-2	10	18	19	1	3	11	8	-10
-4	0	8	29	28	-2	8	8	12	14	-1	1	9	18	-19										

LITERATURVERZEICHNIS

/1/ Hafner,S. Metalloxyde mit Spinellstruktur. Mineralog. Petrog. Mitteilungen 40,(207-242),1960

/2/ Dunitz,J.D.,Orgel,L.E. Electronic prorerties of transitionmetal oxides. J.phys.chem.solids 3,(20-29), (318-323),1957

/3/ Schmalzried,H. Die Selbstdiffusion von Fe in Fe_3O_4 im Zusammenhang mit der Elektronenverteilung in Fe_3O_4. Z.Phys.Chemie N.F 31,(184-197),1962
N.F 33,(111-128),1962

/4/ Verwey,E.J.W., Haayman,P.W.,Romeijn,F.C. Physical properties and cation arrangement of oxides with spinel structures. J.chem.phys. 15,(181-187),1947

/5/ Verwey,E.J.W., De Boer,E., Van Santen,J.H. Cation arrangement in spinels. J.chem.phys. 16,(1091-1092), 1948.

/6/ Goodenough,J.B., Loeb,A.L. Theory of ionic ordering, crystal distortion,and magnetic exchange due to covalent forces in spinels. Phys,Rev. 98,(391-408),1955.

/7/ Hauffe,K. Reaktionen in und an festen Stoffen. Berlin-Heidelberg Springer-Verlag 1966.

/8/ Darken,L.S., Gurry,R.W. The system iron-oxygen.The wüstite field and related equilibria.
J. amer.chem. Soc. 67,(1398-1412),1945
68,(798-816), 1946

/9/ Roth,W.L. Defects in the crystal and magnetic structures of ferrous oxide. Acta Cryst. 13,(140-149),1960.

/10/ Koch,F., Cohen,J.B. The defect structur of $Fe_{1-y}O$. Acta Cryst. B 25,(275-287), 1969

/11/ Andersson,B., Sletnes,J.O. Decomposition and ordering in $Fe_{1-y}O$. Acta Cryst. A33,(268-276),1977

/12/ Schrader,R., Büttner,G. Untersuchungen über γ-Eisen-Oxid. Z. für anorganische und allg. Chemie 320,(205-219),1963.

/13/ Verwey,E.J.W. The crystal structure of γ-Fe_2O_3 and γ-Al_2O_3 . Z. Kristallogr. 91,(65-69),1935.

/14/ David,I., Welch,A.J.E. Trans. Faraday Soc. 52,(1642-1650), 1956

/15/ Hägg,L.G., Söderholm,G. Z. Phys. Chemie. 29,(88-94), 1935.

/16/ Bursill,L.A., Withers,R.L. On the multiple orientation. Relationships between hematite and magnetite. J. Appl. Cryst. 12,(287-294), 1979.

/17/ Hägg,G. Die Kristallstruktur des magnetischen Ferrioxyds γ-Fe_2O_3. Z. Phys. Chem. B29,(95-103),1935.

/18/ Haul,R., Shoon,Th. Z. Elektrochem. angew. phys.Chem. 45, S. 663, 1939.

/19/ Kordes,E. Kristallchemische Untersuchungen über Aluminium-Verbindungen mit spinellartigem Gitterbau und über γ-Fe_2O_3. Z. Kristallogr. A91, S. 93, 1935.

/20/ Tzafaras, N. Diplomarbeit. Institut für Kristallogr. und Mineralogie, München.

/21/ Jagodzinski,H., Saalfeld,H. Kationenverteilung und Strukturbeziehungen in Mg-Al-Spinellen. Z. Kristallogr. 110,(197-218), 1958.

/22/ Hafner,S., Laves,F. Ordnung-Unordnung und Ultrarotabsorption beim Mg-Al-Spinell. Z. Kristallogr. 115,(321-330), 1961.

/23/ Brun,E., Hafner,S. Die elektrische Quadrupolaufspaltung von Al in Spinell $MgAl_2O_4$ und Korund Al_2O_3. Z. Kristallogr. 117,(37-62), 1962.

/24/ Jagodzinski,H., Haefner,K. On order-disorder in ionic non-stoichiometric crystals. Z. Kristallogr. 125,(188-200), 1967.

/25/ Jagodzinski,H. Problems of non-stoichiometry. Crystallographic aspects of non-stoichiometry of spinels. North-Holland publishing company Amsterdam 1970.

/26/ Rau,H. Thermodynamics of the reduction of iron oxide powders with hydrogen. J. chem. thermodynamics 4,(57-64), 1972.

/27/ Weber,H.P., Hafner,S. Vacancy distribution in non-stoichiometric magnetites. Z. Kristallogr. 133,(327-340), 1971.

/28/ Annerstes,H., Hafner,S. Vacansy distribution in synthetic spinels of the series Fe_3O_4- γ-Fe_2O_3. Z. Kristallogr. 137,(321-340), 1973.

/29/ Chesney,B.M., Arnulf,M. Studies in the system iron-oxide-titanium-oxide. The American mineralogist 44, (926-945), 1959.

/30/ Ulrich,K.H. Über die Reduktion von Magnetit und Magnetit-Hausmannit-Mischkristallen. Dissertation Düsseldorf Verlag Stahleisen m.b.H 1965.

/31/ Tische,N.J., Swann,P.R. Magnetite lamellae in reduced hematites. Electron microscopy in mineralogy. (209-213),1976.

/32/ Becker,P.P.J., Heizmann,J.J., Baro,R. Relations topotaxiques entre des cristaux naturels d'hématite et la magnetite qui en est issu par reduction a'basse temperature. J. appl. cryst. 10,(77-78), 1977.

/33/ Withers,R.L., Bursill,L.A. Higher-order structural relationships between hematite and magnetite. J. appl. cryst. 13,(346-353), 1980.

/34/ Berking,B. Ausscheidungen von Magnetit und Hämatit aus lunarem Pigeonit. Z. Kristallogr. 141,(283-292), 1975.

/35/ O'Reilly,W. Weak reflexions in the X-ray diffraction pattern of magnetite, Fe_3O_4. Acta Cryst. B24,(422-424), 1968.

/36/ Vieland,L.J. On the cubic-rhombohedral transformation in magnetite. Acta Cryst. A31,(753-755), 1975.

/37/ Kullerud,G., Donnay,G. Omission solid solution in magnetite: kenotetrahedral magnetite. Z. Kristallogr. 128,(1-17), 1969.

/38/ Willis,B.T.M., Rooksby,H.P. Change of structure of ferrous oxide at low temperature. Acta Cryst. 6, (827-831),1953.

/39/ Tombs,N.C., Rooksby,H.P. Structure transition and antiferromagnetism in magnetite. Acta Cryst. 4,(474-475), 1951.

/40/ Bujnov,N., Komar,A., Zhuraleva,M., Chufarov,G. Orientation of the phases formed during the reduction of magnetite by hydrogen. Acta physicochimica U.R.S.S Vol. XI N_o 4 (571-583), 1939.

/41/ Matthews,A. Magnetite formation by the reduction of hematite with iron under hydrothermal conditions. American Mineralogist,Vol. 61,(927-932), 1976.

/42/ Abrahams,S.C., Calhoun,B.A. The low-temperature transition in magnetite. Acta Cryst. 6, S. 105, 1953.

/43/ Rooksby,H.P., Willis,B.T.M. The low-temperature crystal structure of magnetite. Acta Cryst.6, S. 565,1953.

/44/ Abrahams,S.C., Calhoun,B.A. A magneto X-ray study of magnetite at 78 K. Acta Cryst. 8, S.257, 1955.

/45/ Kalla,U. Die Reduktion der Eisenerze. Naturwissenschaften 60,(421-424), 1973.

/46/ Huguenin,R. Photostimulated oxidation of magnetite. J. of Geophysical research. Vol.78 N_o35 (8495-8506), 1973.

/47/ Adlhart,W.,Tzafaras,N., Sueno,S., Jagodzinski,H.,Huber,H. An X-ray camera for single-crystal studies at high temperatures under controlled Atmosphere. J. Appl. Cryst. (1982) 15, 236-240.

/48/ Wagner,C., Schottky,W. Z. phys. Chem. 11, (163-210), 1931.

/49/ Wagner,C. Z.phys.Chem. 22,(181-194), 1933.

/50/ Engell,H.J. Arch. Eisenhüttenwes. 28,(109-115),1957.

/51/ Grabke,H.J. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 69,(48-57), 1965.

/52/ Volmer,M., Weber,A. Die Kinetik der Phasenbildung. Z. Phys. Chem. 119,(277-301),1926.

/53/ Mosesmann,M.A. J. Amer. chem. Soc. 73,S. 5635,1951.

/54/ Bogdandy,L., Engell,H.J. Die Reduktion der Eisenerze. S.47-95, Springer-Verlag Berlin 1967.

/55/ McClure, D.S. The distribution of transition metal cations in spinels. J.phys. chem. Solids 3,(311-317),1957.

/56/ Baur,L.E., Glaessner,A. Z.phys. Chem. 43,(354-368),1903.

/57/ Ferguson,G.A., Hass,M. Magnetic structure and vacancy distribution in γ-Fe_2O_3 by neutron diffraction. Phys. Rev. 112,(1130/31),1958.

/58/ Davies,M.H.,Simnad,M.T. und Birchenall,C.E. Trans.AIME, J.Metals 3, 889 (1951)

/59/ Hauffe,K., Pfeiffer,H. Z. Elektrochem. Ber.Bunsenges.Phys.Chem.56,390(1952) Z. Metallkunde 44,27 (1953)

/60/ Woods,S.E. Disc. Faraday Soc. 4,184 (1948)

/61/ Edström, J.O. J. Iron Steel Inst. 175,289(1953)

/62/ Meyer,K. Physikalisch-chemische Kristallographie VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig

/63/ Yamamoto, A. Acta Cryst. B38, 1451-1456 (1982)

/64/ MUAN,A. Am.Ceram.Soc.Bull. 37 (2) 81 (1958)

Meinem verehrten Lehrer Herrn Prof.Dr. H. Jagodzinski danke ich für die Übertragung dieser Arbeit, sowie für die zahlreichen Anregungen und klärenden Diskussionen.
Herrn Dr. W. Adlhart und Dr. W. Steurer danke ich für sachliche Anregungen und für die Diskussion auftretender Schwierigkeiten.
Ferner sei Herrn Gappa für die photographische Reproduktion der Bilder gedankt.
Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Bewilligung der für die Untersuchungen erforderlichen Mittel.

Lebenslauf

von		Nikolaos Tzafaras, geboren am 02.08.1943 in Volos/Griechenland.
Eltern:		Drakos Tzafaras und Eudoxia Tzafaras, geb. Filianaki.
Schule:	1950-57	12-te Volksschule in Volos/Griechenland.
	1957-60	Wirtschaftsgymnasium in Volos/Griechenland.
	1965-69	Wirtschaftsgymnasium in Larisa/Griechenland.
Arbeitstätigkeit:	1960-63	Beschäftigung bei der griechischen Handelsmarine.
Militärdienst:	1963-65	Absolvierung der Dienstzeit in Kavala und Soufli/Griechenland.
Studium:	1969-70	Erlernen der Deutschen Sprache am Goethe Institut in Larisa/Griechenland.
	1970-71	Besuch des Studienkollegs in München.
	1971-77	Studium der Mineralogie an der Universität in München.
	1973	Diplom-Vorprüfung in Mineralogie.
	1977	Diplom-Hauptprüfung in Kristallographie/Mineralogie.

Ab Januar 1978 Arbeit an der Dissertation am Institut für Kristallographie und Mineralogie der Universität München unter der Leitung von Prof. Dr. H. Jagodzinski.
Seit Februar 1978 als wissenschaftlicher Angestellter tätig.